

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2002-332340(P2002-332340  
A)

(43)【公開日】

平成14年11月22日(2002. 11. 22)

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2002- 332340(P2002-  
332340A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 14\*November 22\*(2002.11.22)

## Public Availability

(43)【公開日】

平成14年11月22日(2002. 11. 22)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 14\*November 22\*(2002.11.22)

## Technical

(54)【発明の名称】

ポリエステル製造方法

(51)【国際特許分類第7版】

C08G 63/88

【FI】

C08G 63/88

【請求項の数】

6

【出願形態】

OL

【全页数】

15

【テーマコード(参考)】

4J029

【Fターム(参考)】

4J029 AA03 AB04 AC01 AD01 AD06 AD10  
AE01 BA03 CB06A JE043 JE183 JE203 KE02  
KE03 KE05 KE12 KH05 KH08 KJ06 LB05

(54) [Title of Invention]

MANUFACTURING METHOD OF POLYESTER

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C08G 63/88

[FI]

C08G 63/88

[Number of Claims]

6

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

15

[Theme Code (For Reference)]

4J029

[F Term (For Reference)]

4J029 AA03 AB04 AC01 AD01 AD06 AD10 AE01 BA 03  
CB06A JE043 JE183 JE203 KE02 KE03 KE05 KE12 KH05  
KH08 KJ06 LB05

## Filing

【審査請求】

未請求

[Request for Examination]

Unrequested

## (21)【出願番号】

特願2002-60881(P2002-60881)

## (22)【出願日】

平成14年3月6日(2002. 3. 6)

## Foreign Priority

## (31)【優先権主張番号】

特願2001-65476(P2001-65476)

## (32)【優先日】

平成13年3月8日(2001. 3. 8)

## (33)【優先権主張国】

日本(JP)

## Parties

## Applicants

## (71)【出願人】

## 【識別番号】

000003160

## 【氏名又は名称】

東洋紡績株式会社

## 【住所又は居所】

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

## Inventors

## (72)【発明者】

## 【氏名】

原 厚

## 【住所又は居所】

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

## (72)【発明者】

## 【氏名】

松井 義直

## 【住所又は居所】

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

## (72)【発明者】

## 【氏名】

犬塚 憲一

## (21) [Application Number]

Japan Patent Application 2002- 60881(P2002- 60881)

## (22) [Application Date]

Heisei 14\*March 6\*(2002.3.6)

## (31) [Priority Application Number]

Japan Patent Application 2001- 65476(P2001- 65476)

## (32) [Priority Date]

Heisei 13\*March 8\*(2001.3.8)

## (33) [Priority Country]

Japan (JP)

## (71) [Applicant]

## [Identification Number]

0000031 60

## [Name]

TOYOBO CO. LTD. (DB 69-053-8160)

## [Address]

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Dojimahama 2-2-8

## (72) [Inventor]

## [Name]

\* \*

## [Address]

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd.  
(DB 69-053-8160) Central Research Laboratory \*

## (72) [Inventor]

## [Name]

Matsui Yoshinao

## [Address]

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd.  
(DB 69-053-8160) Central Research Laboratory \*

## (72) [Inventor]

## [Name]

dog \* Kenichi

## 【住所又は居所】

山口県岩国市灘町1番1号 東洋紡績株式会社  
岩国工場内

## (72)【発明者】

## 【氏名】

衛藤 嘉孝

## 【住所又は居所】

滋賀県滋賀郡志賀町高城248番の20

## Abstract

## (57)【要約】

## 【課題】

ポリエステルチップの水処理時の処理槽や配管の汚れを少なくし、さらには成形時での金型汚れを発生させにくく、またさらにはボトルの透明性や口栓部結晶化が良好となるポリエステルを提供すること。

## 【解決手段】

主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルのチップを処理槽中で水処理するポリエステルの製造方法において、該ポリエステルが含有するファインおよび/またはフィルム状物の融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が 265 deg C 以下であり、ファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量が 300ppm 以下であるポリエステルを水処理することを特徴とするポリエステルの製造方法。

## Claims

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルのチップを処理槽中で水処理するポリエステルの製造方法において、該ポリエステルが含有するファインおよび/またはフィルム状物の融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が 265 deg C 以下であり、ファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量が 300ppm 以下であるポリエステルを水処理することを特徴とするポリエステルの製造方法。

## 【請求項 2】

## [Address]

Yamaguchi Prefecture Iwakuni City Nada-machi 1-1 Toyobo  
Co. Ltd. (DB 69-053-8160) Iwakuni Works \*

## (72) [Inventor]

## [Name]

Eto Yoshitaka

## [Address]

Shiga Prefecture Shiga-gun Shiga-cho Takashiro 2No.48 \*20

## (57) [Abstract]

## [Problems to be Solved by the Invention]

It decreases treatment tank at time of water treatment of polyester chip and the soiling of pipe, furthermore generating mold fouling when forming, it is difficult, in addition furthermore offer polyester where the transparency and mouth part crystallization of bottle become satisfactory.

## [Means to Solve the Problems]

Most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine and/or film which said polyester contains chip of polyester where main repeat unit is ethylene terephthalate in manufacturing method of polyester which water treatment is done in treatment tank, 265 deg C or less, manufacturing method of polyester which water treatment does polyester where content of any of total content of fine content, film content, or fine content and film content is 300 ppm or less and makes feature

## [Claim(s)]

## [Claim 1]

Most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine and/or film which said polyester contains chip of polyester where main repeat unit is ethylene terephthalate in manufacturing method of polyester which water treatment is done in treatment tank, 265 deg C or less, manufacturing method of polyester which water treatment does polyester where content of any of total content of fine content, film content, or fine content and film content is 300 ppm or less and makes feature

## [Claim 2]

請求項 1 の製造方法によって得られたポリエステルを、必要に応じてファインおよび/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程で処理した後、ポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタル樹脂製部材からなる群から選択される少なくとも一種の部材と接触処理することを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項 3】

ポリエステルの密度が、 $1.37\text{g/cm}^3$  以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 4】

ポリエステルの環状 3 量体の含有量が、0.50 重量%以下であることを特徴とする請求項 1~3 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 5】

ポリエステルの極限粘度が、0.55~1.30 デシリットル/グラムであることを特徴とする請求項 1~4 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 6】

処理槽から排出されて再び処理槽へ戻される該処理水中の粒径  $1\sim 40\mu\text{m}$  の粒子を 100000 個/10ml 以下に維持しながら水処理することを特徴とする請求項 1~5 に記載のポリエステルの製造方法。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ボトルをはじめとして、フィルム、シート成形用などに用いられるポリエステルの製造方法に関し、さらに詳しくは、成形時に金型汚れが発生しにくく、成形体の結晶化コントロール性に優れたポリエステルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルは、機械的性質及び化学的性質が共に優れているため、工業的価値が高く、繊維、フィルム、シート、ボトルなどとして広く使用されている。

【0003】

manufacturing method . of polyester which after with removal process , member and contact process of at least one kind which is selected from group which consists of the polyolefin resin member , polyamide resin member , polyacetal resin member such as fine which removes according to need fine and/or film treating does the polyester which is acquired with manufacturing method of Claim 1 and, makesfeature

[Claim 3]

density of polyester , is  $1.37\text{ g/cm}^3$  or more and manufacturing method . of the polyester which is stated in Claim 1 or 2 which is made feature

[Claim 4]

content of cyclic trimer of polyester , is 0.50 weight % or less and manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~3 which is made feature

[Claim 5]

intrinsic viscosity of polyester , is 0.55 - 1.30 deciliter /gram and manufacturing method . of the polyester which is stated in any of Claim 1 ~4 which is made feature

[Claim 6]

Being discharged from treatment tank , while maintaining particle of the particle diameter  $1\sim 40\mu\text{m}$  in said treated water which again is reset to treatment tank in 100000 / 10 ml or less manufacturing method . of polyester which is stated in Claim 1 ~5 which water treatment it does and makes feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

As for this invention, it regards manufacturing method of polyester which is used for one for film , sheet molding etc with bottle as beginning, it regards the manufacturing method of polyester which furthermore as for details, mold fouling is difficult to occur when forming, in crystallization control characteristic of molded article is superior.

[0002]

[Prior Art]

As for polyethylene terephthalate or other polyester , because mechanical property and chemical property are superior together, industrial value is high, is used widely as fiber , film , sheet , bottle etc.

[0003]

調味料、油、飲料、化粧品、洗剤などの容器の素材としては、充填内容物の種類およびその使用目的に応じて種々の樹脂が採用されている。

## 【0004】

これらのうちでポリエステルは機械的強度、耐熱性、透明性およびガスバリア性に優れているので、特にジュース、清涼飲料、炭酸飲料などの飲料充填用容器の素材として最適である。

## 【0005】

このようなポリエステルは射出成形機械などの成形機に供給して中空成形体用プリフォームを成形し、このプリフォームを所定形状の金型に挿入し延伸ブロー成形した後ボトルの胴部を熱処理(ヒートセット)して中空成形容器に成形され、さらには必要に応じてボトルの口栓部を熱処理(口栓部結晶化)させるのが一般的である。

## 【0006】

ところが、従来のポリエステルには、環状三量体などのオリゴマー類が含まれており、このオリゴマー類が金型内面や金型のガスの排気口、排気管に付着することによる金型汚れが発生しやすかった。

## 【0007】

また、ポリエステルは、副生物であるアセトアルデヒドを含有する。

ポリエステル中のアセトアルデヒド含有量が多い場合には、これから成形された容器やその他包装等の材質中のアセトアルデヒド含有量も多くなり、該容器等に充填された飲料等の風味や臭いに影響を及ぼす。

したがって、従来よりポリエステル中のアセトアルデヒド含有量を低減させるために種々の方策が採られてきた。

## 【0008】

近年、ポリエチレンテレフタレートを中心とするポリエステル製容器は、ミネラルウォーターやウーロン茶等の低フレーバ飲料用の容器として使用されるようになってきた。

このような飲料の場合は、一般にこれらの飲料を熱充填したりまたは充填後加熱して殺菌されるが、飲料容器のアセトアルデヒド含有量の低減だけではこれらの内容物の風味や臭いが改善されないことがわかってきた。

As material of flavoring , oil , beverage , cosmetics , detergent or other vessel , various resin is adopted according to types and its use objective of fullness contents .

## 【0004】

Because among these polyester is superior in mechanical strength , heat resistance , transparency and gas barrier property , it is a optimum as material of vessel for especially juice , chilled beverage , carbonated beverage or other beverage filling .

## 【0005】

As for this kind of polyester supplying to injection molding machine or other molding machine , preform for the hollow molded article it forms, inserts this preform in mold of specified geometry and the drawing blow molding after doing, thermal processing it does shaft of bottle and formsin (heat set ) hollow molding vessel , furthermore thermal processing mouth part of according to need bottle (mouth part crystallization ) it is general to do.

## 【0006】

However, cyclic trimer or other oligomers was included by conventional polyester , mold fouling was easy to occur by fact that this oligomers deposits in exhaust port , exhaust pipe of gas of mold interior surface and mold .

## 【0007】

In addition, polyester contains acetaldehyde which is a by-product .

When acetaldehyde content in polyester is many, container which formed from now on and in addition also acetaldehyde content in packing or other material becomes many, exerts influence on beverage or other flavor and odor which are filled in the said container etc.

Therefore, from until recently various measure was taken in order to decrease acetaldehyde content in polyester .

## 【0008】

Recently, polyester vessel which designates polyethylene terephthalate as center reached point where it is used as vessel for mineral water and oolong tea or other low flavor beverage .

In case of this kind of beverage , generally hot filling doing or after being filled heating these beverage and/or and/or sterilization it is done, but with just decrease of acetaldehyde content of beverage vessel flavor and the odor of these contents are not improved understood.

【0009】

また、飲料用金属缶については、工程簡略化、衛生性、公害防止等の目的から、その内面にエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルフィルムを被覆した金属板を利用して製缶する方法が採られるようになってきた。

この場合にも、内容物を充填後高温で加熱殺菌されるが、この際アセトアルデヒド含有量の低いフィルムを使用しても内容物の風味や臭いが改善されないことが分かってきた。

【0010】

このような問題点を解決する方法として、特開平 3-47830 号にはポリエチレンテレフタレートの水処理する方法が開示されている。

【0011】

しかし、この方法を工業的に実施する場合には、処理用の水として蒸留水を用いるとコストの面から不利であるため、河川からの水や地下水、排水等を簡易処理した工業用水を用いることが一般的である。

しかしながら、工業用水を用いて水処理をした場合、しばしば成型時での結晶化が早過ぎ、透明性の悪いボトルになってしまうという問題があった。

また口栓部結晶化による口栓部の収縮が規格内に納まらずにキャッピング不良となる問題もあった。

【0012】

本発明者らの検討によると、これは水処理の段階において、工業用水に含まれているナトリウムやマグネシウム、カルシウム、二酸化珪素等の金属含有物質の含有量が一定値より多い場合、これらの金属の酸化物や水酸化物等の金属含有物質が処理水中に浮遊、沈殿、さらには処理槽壁や配管壁に付着したりし、これがポリエステルチップに付着、浸透して、成形時での結晶化が促進され、透明性の悪いボトルとなることがわかった。

さらには金属含有物質が配管を詰まらせたり、処理槽や配管の洗浄を困難にさせる等の問題が生じていた。

また、水処理の段階において、ポリエステルチップに付着しているファイン(樹脂微粉末)が処理水に浮遊、沈殿し処理槽壁や配管壁に付着して、配管を詰まらせたり、処理槽や配管の洗浄

【0009】

In addition, it reached point where method which can manufacture is done is taken from process shortening, hygiene, pollution prevention or other objective, making use of metal plate which polyester film which designates ethylene terephthalate as main repeat unit in interior surface sheath is done concerning metal can for beverage.

In this case, contents after being filled heat sterilization is done with the high temperature, but in this case using film where acetaldehyde content is low, the flavor and odor of contents are not improved understood.

【0010】

method which water treatment does polyethylene terephthalate to Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-47830 number as the method which solves this kind of problem, is disclosed.

【0011】

But, when this method is executed in industrially, when distilled water is used as water for treatment because it is disadvantageous from the aspect of cost, industrial water which treated water and underground water, wastewater etc from river simply is used, it is general.

But, when water treatment is done making use of industrial water, often crystallization at time of molding is too quick, there was a problem that becomes bottle where transparency is bad.

In addition with mouth part crystallization contraction of mouth part without being settled inside standard, there was also a problem which becomes the capping deficiency.

【0012】

With examination of these inventors, as for this when content of sodium and magnesium, calcium, silicon dioxide or other metal-containing substance which are included in industrial water in step of the water treatment, is more than constant value, oxide and hydroxide or other metal-containing substance of these metal in treated water floating and precipitating, furthermore to deposit in the treatment tank wall and pipe wall, this in polyester chip depositing and permeating, crystallization when forming is promoted, becomes bottle where transparency is bad, understood.

Furthermore or other problem where metal-containing substance can plug pipe, makes washing treatment tank and pipe difficult occurred.

In addition, also or other problem where fine (resin fine powder) which has deposited in polyester chip in step of water treatment, to treated water floats, precipitates and deposits in treatment tank wall, and pipe wall can plug

を困難にさせる等の問題も生じていた。

【0013】

したがって、透明性の良好な成形体を与える水処理したポリエステルを得るために、工業用水をイオン交換処理装置によって処理をしたイオン交換水を使用し、また、処理槽中のポリエステルの微粉量やその他の粒子を一定濃度以下になるように管理してポリエステルの水処理するが、この場合でも時には透明性の悪い成形体しか得られない場合があったり、また口栓部結晶化後の口栓部寸法が規格に合わなくなってキャッピング不良となる問題等が生じた。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来技術の問題点を解決することにより、ポリエステルチップの水処理時の処理槽や配管の汚れを少なくし、さらには成形時での金型汚れを発生させにくく、またさらにはボトルの透明性や口栓部結晶化が良好となるポリエステルを提供することを目的としている。

【0015】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明のポリエステルの製造方法は、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルのチップを処理槽中で水処理するポリエステルの製造方法において、該ポリエステルが含有するファインおよび/またはフィルム状物の融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度が 265 deg C 以下であり、ファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量が 300ppm 以下であるポリエステルの水処理することを特徴とする。

【0016】

ここで、ファインとは JIS-Z8801 による呼び寸法 1.7mm の金網をはった篩を通過したポリエステルの微粉末を意味し、またフィルム状物とは JIS-Z8801 による呼び寸法 5.6mm の金網をはった篩に残ったポリエステルのうち、2 個以上のチップが融着したり、あるいは正常な形状より大きく切断されたチップ状物を除去後のフィルム状物を意味し、これらの含有量は下記の測定法によって測定する。

pipe ,makes washing treatment tank and pipe difficult occurred.

【0013】

Therefore, water treatment which gives satisfactory molded article of transparency in order to obtain polyester which is done, industrial water you use the deionized water which treats with ion exchange treatment device , in addition, in order to be below constant concentration , managing powder amount and other particle of polyester in the treatment tank , water treatment you do polyester , but Even with in this case time only molded article where transparency is bad there were times when it cannot acquire, in addition mouth part dimension after mouth part crystallization stopped being agreeable to standard and problem etc which becomes capping deficiency occurred.

【0014】

[Problems to be Solved by the Invention]

As for this invention, there are times when problem of Prior Art involved, decrease treatment tank at time of water treatment of polyester chip and soiling of pipe , furthermore generating mold fouling when forming, they are difficult, in addition furthermore polyester where transparency and mouth part crystallization of bottle become satisfactory it is offered they have made objective .

【0015】

[Means to Solve the Problems]

In order to achieve above-mentioned objective , as for manufacturing method of the polyester of this invention , most melting peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of the fine and/or film which said polyester contains chip of polyester where main repeat unit is ethylene terephthalate in manufacturing method of polyester which water treatment is done in treatment tank , 265 deg C or less, polyester where content of any of total content of fine content , film content , or fine content and film content is 300 ppm or less water treatment is done, it makes feature.

【0016】

Here, fine it calls with JIS -Z8801 and metal screen of dimension 1.7mm the\* it is it means in addition film calls fine powder of polyester which passes sieve , with JIS -Z8801 and \* is among polyester which remain on sieve , chip of 2 or more melt adhesion does the metal screen of dimension 5.6mm , Or chip ones which than normal geometry are more largely cut off it means film after removing, measures these content with the below-mentioned measurement method .

法によって測定する。

【0017】

また下記に記載するように、ファインやフィルム状物の融点は示差走査熱量計(DSC)を用いて測定し、DSCの融解ピーク温度を融点と呼ぶ。

そして、この融点を表す融解ピークは、1つ、またはそれ以上の複数の融解ピークから構成され、本発明では、融解ピークが1つの場合には、そのピーク温度を、また融解ピークが複数の場合には、これらの複数の融解ピークの内、最も高温側の融解ピーク温度を、「ファインまたはフィルム状物の融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度」と称して、実施例等においては「ファインの融点」、「フィルム状物の融点」とする。

【0018】

本発明のポリエステルは、前記の製造方法によって得られたポリエステルを、必要に応じてファインおよび/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程で処理した後、ポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタル樹脂製部材からなる群から選択される少なくとも一種の部材と接触処理することを特徴とする。

【0019】

この場合において、ポリエステルの密度が、 $1.37\text{g/cm}^3$ 以上であることができる。

この場合において、ポリエステルの極限粘度が、 $0.55\sim 1.30$ デシリットル/グラムであることができる。

この場合において、ポリエステルの環状3量体の含有量が、 $0.50$ 重量%以下であることができる。

【0020】

またこの場合において、処理槽から排出されて再び処理槽へ戻される該処理水中の粒径 $1\sim 40\mu\text{m}$ の粒子を $100000$ 個/ $10\text{ml}$ 以下に維持しながら水処理することができる。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明に係るポリエステルは、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルであって、好ましくはエチレンテレフタレート単位を $85$ モル%以上含む線状ポリエステルであり、さ

【0017】

In addition as stated on description below, it measures melting point of fine and film making use of differential scanning calorimeter (DSC), calls melting peak temperature of DSC melting point.

And, melting peak which displays this melting point one, or configuration is done from melting peak of plural above that, with this invention, when the melting peak is one, peak temperature, in addition when melting peak is the plurality, among melting peak of these plural, most "Most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine or film" with naming melting peak temperature of high temperature side, regarding Working Example etc "melting point of fine", "melting point of film" with does.

【0018】

polyester which is acquired with aforementioned manufacturing method, after with removal process, member and contact process of at least one kind which is selected from the group which consists of polyolefin resin member, polyamide resin member, polyacetal resin member such as fine which removes the according to need fine and/or film treating it does manufacturing method of polyester of this invention, feature it does

【0019】

In this case putting, density of polyester, is  $1.37\text{g/cm}^3$  or more, it is possible.

In this case putting, intrinsic viscosity of polyester, is  $0.55\sim 1.30$  deciliter/gram, it is possible.

In this case putting, content of cyclic trimer of polyester, is  $0.50$  weight % or less, it is possible.

【0020】

In addition in this case putting, being discharged from treatment tank, while maintaining particle of particle diameter  $1\sim 40\mu\text{m}$  in said treated water which again is reset to treatment tank in  $100000/10\text{ml}$  or less water treatment it is possible.

【0021】

[Embodiment of the Invention]

polyester which relates to this invention, with polyester where main repeat unit is ethylene terephthalate, with linear polyester which preferably ethylene terephthalate unit  $85$  mole % or more is included, furthermore preferably  $90$  mole %



らに好ましくは 90 モル%以上、特に好ましくは 95%以上含む線状ポリエステルである。

【0022】

前記ポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成分としてのジカルボン酸としては、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、p-オキシ安息香酸、オキシカプロン酸等のオキシ酸及びその機能的誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、ダイマ-酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸及びその機能的誘導体などが挙げられる。

【0023】

前記ポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成分としてのグリコールとしては、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコール、ビスフェノール A、ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物等の芳香族グリコールなどが挙げられる。

【0024】

さらに、前記ポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成分としての多官能化合物としては、酸成分として、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができ、グリコール成分としてグリセリン、ペンタエリスリトールを挙げることができる。

以上の共重合成分の使用量は、ポリエステルが実質的に線状を維持する程度でなければならない。

また、単官能化合物、例えば安息香酸、ナフトエ酸等を共重合させてもよい。

【0025】

上記のポリエステルは、従来公知の製造方法によって製造することが出来る。

即ち、PET の場合には、テレフタル酸とエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を直接反応させて水を留去しエステル化した後、減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、または、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を反応させてメチ

or more, particularly preferably 95% or more is linear polyester which is included.

[0022]

When aforementioned polyester is copolymer, you can list isophthalic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, diphenyl-4,4'-dicarboxylic acid, diphenoxy ethane dicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid and its functional derivative, p-hydroxybenzoic acid, hydroxycaproic acid or other oxyacid and its functional derivative, adipic acid, sebacic acid, succinic acid, glutaric acid, dimer acid or other aliphatic dicarboxylic acid and its functional derivative, cyclohexane dicarboxylic acid or other cycloaliphatic dicarboxylic acid and its functional derivative etc as dicarboxylic acid as copolymer component which is used.

[0023]

When aforementioned polyester is copolymer, you can list alkylene oxide adduct or other aromatic glycol etc of diethylene glycol, trimethylene glycol, tetramethylene glycol, neopentyl glycol or other aliphatic glycol, cyclohexane dimethanol or other cycloaliphatic glycol, polyethylene glycol, polypropylene glycol, polybutylene glycol or other polyalkylene glycol, bisphenol A, bisphenol A as glycol as copolymer component which is used.

[0024]

Furthermore, when aforementioned polyester is copolymer, trimellitic acid, pyromellitic acid etc is listed as polyfunctional compound as copolymer component which is used, as acid component, it is possible, it can list glycerine, pentaerythritol as glycol component.

amount used of copolymer component above must be extent where polyester substantially maintains linear state.

In addition, it is possible to copolymerize monofunctional compound, for example benzoic acid, naphthoic acid etc.

[0025]

Produces above-mentioned polyester, is possible with manufacturing method of prior public knowledge.

Namely, in case of PET, other copolymer component reacting directly with terephthalic acid, and ethyleneglycol and necessity to remove water and the other copolymer component reacting esterification after doing, with direct esterification, or the dimethyl terephthalate and ethyleneglycol and necessity to do condensation

ルアルコールを留去しエステル交換させた後、減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造される。

さらに必要に応じて極限粘度を増大させ、アセトアルデヒド含有量等を低下させる為に固相重合を行ってもよい。

固相重合前の結晶化促進のため、熔融重合ポリエステルを吸湿させたあと加熱結晶化させたり、また水蒸気を直接ポリエステルチップに吹きつけて加熱結晶化させたりしてもよい。

【0026】

前記熔融重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良いし、また連続式反応装置で行っても良い。

これらいずれの方式においても、熔融重縮合反応は 1 段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。

固相重合反応は、熔融重縮合反応と同様、回分式装置や連続式装置で行うことが出来る。

熔融重縮合と固相重合は連続で行っても良いし、分割して行ってもよい。

【0027】

以下にはポリエチレンテレフタレート为例にして連続方式での好ましい製造方法の一例について説明する。

【0028】

まず、エステル化反応により低重合体を製造する場合について説明する。

テレフタル酸またはそのエステル誘導体 1 モルに対して 1.02~1.5 モル好ましくは 1.03~1.4 モルのエチレングリコールが含まれたスラリーを調整し、これをエステル化反応工程に連続的に供給する。

【0029】

エステル化反応は、少なくとも 2 個のエステル化反応器を直列に連結した多段式装置を用いてエチレングリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水またはアルコールを精留塔で系外に除去しながら実施する。

第 1 段目のエステル化反応の温度は 240~270

polymerization under vacuum to remove methyl alcohol , after ester exchange , It is produced by transesterification method which does condensation polymerization under vacuum .

Furthermore increasing according to need intrinsic viscosity , acetaldehyde content etc it is possible to do solid phase polymerization in order to decrease.

Because of crystallization promotion before solid phase polymerization , absorbed moisture after doing, the melt polymerization polyester , thermal crystallization doing in addition blowing water vapor to polyester chip directly thermal crystallization it is possible to do.

【0026】

It is good doing aforementioned melt condensation polymerization reaction , with batch equipment and, in addition it is good doing with continuous reaction device .

And it is good regarding these whichever system doing melt condensation polymerization reaction with single step and, in addition dividing into multiple steps , it is good doing.

Similarity to melt condensation polymerization reaction , it does solid phase polymerization reaction , with batch equipment or continuous equipment , it is possible .

melt condensation polymerization and solid phase polymerization are good doing with continuation and, dividing, it is possible to do.

【0027】

With polyethylene terephthalate as example you explain below with continuous method is desirable concerning one example of manufacturing method where.

【0028】

First, when low molecular weight polymer is produced with esterification reaction being attached, you explain.

You adjust slurry where ethyleneglycol of 1.02 - 1.5 mole preferably 1.03~1.4mole is included terephthalic acid or vis-a-vis ester derivative 1mole this supply to continuous in the esterification reaction step .

【0029】

While ethyleneglycol under condition which reflux is done, with the rectification column removing water or alcohol which is formed with reaction in outside the system , making use of multistage device which connects esterification reactor of at least two to the linear array it executes esterification reaction .

As for temperature of esterification reaction of first step as for

deg C、好ましくは 245~265 deg C、圧力は 0.2~3kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは 0.5~2kg/cm<sup>2</sup>G である。

最終段目のエステル化反応の温度は通常 250~280 deg C 好ましくは 255~275 deg C であり、圧力は通常 0~1.5kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは 0~1.3kg/cm<sup>2</sup>G である。

3 段階以上で実施する場合には、中間段階のエステル化反応の反応条件は、上記第 1 段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。

これらのエステル化反応の反応率の上昇は、それぞれの段階で滑らかに分配されることが好ましい。

最終的にはエステル化反応率は 90%以上、好ましくは 93%以上に達することが望ましい。

これらのエステル化反応により分子量 500~5000 程度の低次縮合物が得られる。

#### [0030]

上記エステル化反応は原料としてテレフタル酸を用いる場合は、テレフタル酸の酸としての触媒作用により無触媒でも反応させることができるが重縮合触媒の共存下に実施してもよい。

#### [0031]

また、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第 3 級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第 4 級アンモニウムおよび炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を少量添加して実施すると、ポリエチレンテレフタレートの主鎖中のジオキシエチレンテレフタレート成分単位の割合を比較的低水準(全ジオール成分に対して 5 モル%以下)に保持できるので好ましい。

#### [0032]

次に、エステル交換反応によって低重合体を製造する場合は、テレフタル酸ジメチル 1 モルに対して 1.1~1.6 モル、好ましくは 1.2~1.5 モルのエチレングリコールが含まれた溶液を調整し、これをエステル交換反応工程に連続的に供給する。

#### [0033]

エステル交換反応は、1~2 個のエステル交換反応器を直列に連結した装置を用いてエチレングリコールが還留する条件下で、反応によって生成

240 - 270 deg C, preferably 245~265 deg C, pressure they are 0.2 - 3 kg/cm<sup>2</sup>G, preferably 0.5~2kg/cm<sup>2</sup>G.

As for temperature of esterification reaction of last step with usually 250 - 280 deg C preferably 255~275 deg C, as for pressure they are usually 0 - 1.5 kg/cm<sup>2</sup>G, preferably 0~1.3kg/cm<sup>2</sup>G.

When it executes with 3 steps or more, reaction condition of esterification reaction of intermediate stage is reaction condition of above-mentioned first step and condition between reaction condition of last step.

As for rise of reaction ratio of these esterification reaction, with respective step is distributed in smooth is desirable.

As for finally as for esterification reaction ratio it reaches to 90% or more, preferably 93% or more, it is desirable.

lower condensate of molecular weight 500~5000 extent is acquired by these esterification reaction.

#### [0030]

When terephthalic acid is used as starting material, it can react above-mentioned esterification reaction even with no catalyst with catalysis as acid of terephthalic acid, but it is possible to execute under coexisting of condensation catalyst.

#### [0031]

In addition, trace addition doing triethylamine, tri-n-butylamine, benzyl dimethyl amine or other tertiary amine, tetraethyl ammonium hydroxide, hydroxide tetra-n-butyl ammonium, trimethyl benzyl ammonium hydroxide or other quaternary ammonium hydroxide and lithium carbonate, sodium carbonate, potassium carbonate, sodium acetate or other basic compound, when it executes, because you can keep ratio of dioxyethylene terephthalate component unit in main chain of polyethylene terephthalate relatively in low level (Vis-a-vis total diol component 5 mole % or less), it is desirable.

#### [0032]

When next, low molecular weight polymer is produced with transesterification, you adjust solution where ethyleneglycol of 1.1 - 1.6 mole, preferably 1.2~1.5 mole is included vis-a-vis dimethyl terephthalate 1 mole this supply to continuous in transesterification step.

#### [0033]

While ethyleneglycol under condition which \* stopping is done, with the rectification column removing methanol which is formed with reaction in outside the system, making use of

したメタノールを精留塔で系外に除去しながら実施する。

第 1 段目のエステル交換反応の温度は 180~250 deg C、好ましくは 200~240 deg C である。

最終段目のエステル交換反応の温度は通常 230~270 deg C、好ましくは 240~265 deg C であり、エステル交換触媒として、Zn, Cd, Mg, Mn, Co, Ca, Ba などの脂肪酸塩、炭酸塩や Pb, Zn, Sb, Ge 酸化物等を用いる。

これらのエステル交換反応により分子量約 200~500 程度の低次縮合物が得られる。

【0034】

次いで得られた低次縮合物は多段階の液相縮重合工程に供給される。

重縮合反応条件は、第 1 段階目の重縮合の反応温度は 250~290 deg C、好ましくは 260~280 deg C であり、圧力は 500~20Torr、好ましくは 200~30Torr で、最終段階の重縮合反応の温度は 265~300 deg C、好ましくは 275~295 deg C であり、圧力は 10~0.1Torr、好ましくは 5~0.5Torr である。

3 段階以上で実施する場合には、中間段階の重縮合反応の反応条件は、上記第 1 段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。

これらの重縮合反応工程の各々において到達される極限粘度の上昇の度合は滑らかに分配されることが好ましい。

【0035】

重縮合反応は、重縮合触媒を用いて行う。

重縮合触媒としては、Ge、Sb、Ti、または Al の化合物が用いられるが、Ge 化合物と Ti 化合物、Ge 化合物と Al 化合物、Sb 化合物と Ti 化合物、Sb 化合物と Ge 化合物の混合触媒の使用も好都合である。

これらの化合物は、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液、エチレングリコールのスラリー等として反応系に添加される。

【0036】

Ge 化合物としては、無定形二酸化ゲルマニウム、結晶性二酸化ゲルマニウム粉末またはエチレングリコールのスラリー、結晶性二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解した溶液またはこれにエチレングリコールを添加加熱処理した溶液等が使

device which connects ester exchange reactor 1 - 2 to linear array it executes transesterification .

temperature of transesterification of first step is 180 - 250 deg C, preferably 200~240 deg C.

temperature of transesterification of last step usually with 230 - 270 deg C, preferably 240~265 deg C, uses Zn, Cd, Mg, Mn, Co, Ca, Ba or other aliphatic acid salt, carbonate and Pb, Zn, Sb, Ge oxide etc as ester exchange catalyst .

lower condensate of molecular weight approximately 200 - 500 extent is acquired by these transesterification .

【0034】

lower condensate which is acquired next is supplied to liquid phase condensation polymerization step of the multiple steps .

As for condensation polymerization condition , as for reaction temperature of condensation polymerization of first step with 250- 290 deg C, preferably 260~280 deg C, as for pressure with 500 - 20 Torr , preferably 200~30Torr , as for temperature of condensation polymerization of final step with 265 - 300 deg C, preferably 275~295 deg C, as for pressure they are 10 - 0.1 Torr , preferably 5~0.5Torr .

When it executes with 3 steps or more , reaction condition of condensation polymerization of intermediate stage is reaction condition of above-mentioned first step and condition between reaction condition of last step .

extent of rise of intrinsic viscosity which arrives in each of these condensation polymerization step is distributed in smooth is desirable.

【0035】

It does condensation polymerization , making use of condensation catalyst .

As condensation catalyst , it can use compound of Ge, Sb , Ti, or Al , but also use of mixed catalyst of Ge compound and Ti compound , Ge compound and Al compound , Sb compound and the Ti compound , Sb compound and Ge compound is conducive .

These compound are added to reaction system as slurry etc of powder , aqueous solution , ethyleneglycol solution , ethyleneglycol .

【0036】

As Ge compound , slurry , crystalline germanium dioxide of irregular germanium dioxide , crystalline germanium dioxide powder or ethyleneglycol solution which the thermal decomposition is done or solution etc which ethyleneglycol addition heat treatment is done is used for water in this , but to

用されるが、特に本発明で用いるポリエステルを得るには二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解した溶液、またはこれにエチレングリコールを添加加熱した溶液を使用するのが好ましい。

これらの重縮合触媒はエステル化工程中に添加することができる。

Ge 化合物を使用する場合、その使用量はポリエステル中の Ge 残存量として 10~150ppm、好ましくは 13~100ppm、更に好ましくは 15~70ppm である。

#### 【0037】

Ti 化合物としては、テトラエチルチタネ-ト、テトライソプロピルチタネ-ト、テトラ-n-プロピルチタネ-ト、テトラ-n-ブチルチタネ-ト等のテトラアルキルチタネ-トおよびそれらの部分加水分解物、蓚酸チタニル、蓚酸チタニルアンモニウム、蓚酸チタニルナトリウム、蓚酸チタニルカリウム、蓚酸チタニルカルシウム、蓚酸チタニルストロンチウム等の蓚酸チタニル化合物、トリメリット酸チタン、硫酸チタン、塩化チタン等が挙げられる。

Ti 化合物は、生成ポリマ-中の Ti 残存量として 0.1~10ppm の範囲になるように添加する。

#### 【0038】

Sb 化合物としては、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、酒石酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリ、オキシ塩化アンチモン、アンチモングリコレ-ト、五酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン等が挙げられる。

Sb 化合物は、生成ポリマ-中の Sb 残存量として 50~250ppm の範囲になるように添加する。

#### 【0039】

また、Al 化合物としては、蟻酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蓚酸アルミニウム等のカルボン酸塩、酸化物、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、炭酸アルミニウム等の無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド等のアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネ-ト、アルミニウムアセチルアセテ-ト等とのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物等があげられる。

これらのうち酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、およびアルミニウムアセチルアセトネ-トが特に好ましい。

obtain polyester which is used with especially this invention, germanium dioxide in water solution, which thermal decomposition is done or it is desirable in this to use solution which it adds heats ethyleneglycol.

It can add these condensation catalyst in esterification step.

When Gecomound is used, amount used 10 - 150 ppm, preferably 13~100ppm, furthermore is the preferably 15~70ppm as Geresidual amount in polyester.

#### 【0037】

As Ticomound, you can list tetraethyl titanate, tetraisopropyl titanate, tetra-n-propyl titanate, tetra-n-butyl titanate or other tetraalkyl titanate and those partial hydrolysis product, oxalic acid titanyl, oxalic acid titanyl ammonium, oxalic acid titanyl sodium, oxalic acid titanyl potassium, oxalic acid titanyl calcium, oxalic acid titanyl strontium or other oxalic acid titanyl compound, titanium trimellitate, titanium sulfate, titanium chloride etc.

In order to become range of 0.1 - 10 ppm as Tiresidual amount in produced polymer, it adds Ticomound.

#### 【0038】

As Sb compound, you can list antimony trioxide, antimony acetate, antimony tartrate, potassium antimony tartrate, antimony oxychloride, antimony glycolate, antimony pentoxide, triphenyl antimony etc.

In order to become range of 50 - 250 ppm as Sb residual amount in produced polymer, it adds Sb compound.

#### 【0039】

In addition, you can list aluminum chelate compound, trimethyl aluminum, triethyl aluminum or other organo-aluminum compound and these partial hydrolysis product etc of formic acid aluminum, aluminum acetate, propanoic acid aluminum, oxalic acid aluminum or other carbonate, oxide, aluminum hydroxide, aluminum chloride, hydroxide aluminum chloride, aluminum carbonate or other inorganic acid salt, aluminum methoxide, aluminum ethoxide or other aluminum alkoxide, aluminum acetylacetonate, aluminum acetyl acetate etc as Al compound.

aluminum acetate, aluminum chloride, aluminum hydroxide, hydroxide aluminum chloride, and aluminum acetylacetonate among these especially are desirable.

Al 化合物は、生成ポリマ-中の Al 残存量として 5~200ppm の範囲になるように添加する。

【0040】

また、本発明においては、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を併用してもよい。

アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、これら元素の酢酸塩等のカルボン酸塩、アルコキサイド等があげられ、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液等として反応系に添加される。

アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、生成ポリマ-中のこれらの元素の残存量として、1~50ppm の範囲になるように添加する。

【0041】

また、安定剤として種々の P 化合物を使用することができる。

本発明で使用される P 化合物としては、リン酸、亜リン酸およびそれらの誘導体等が挙げられる。

具体例としてはリン酸、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル、リン酸トリブチルエステル、リン酸トリフェニルエステル、リン酸モノメチルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸モノブチルエステル、リン酸ジブチルエステル、亜リン酸、亜リン酸トリメチルエステル、亜リン酸トリエチルエステル、亜リン酸トリブチルエステル等であり、これらは単独で使用してもよく、また 2 種以上を併用してもよい。

P 化合物は、生成ポリマ-中の P 残存量として 1~1000ppm の範囲になるように前記のポリエステル生成反応工程の任意の段階で添加することができる。

【0042】

また、低フレーバ-飲料用耐熱容器や飲料用金属缶の内面用フィルム等のように低アセトアルデヒド含有量や低環状 3 量体含有量を要求される場合は、このようにして得られた熔融重縮合されたポリエステルは固相重合される。

前記のポリエステルの従来公知の方法によって固相重合する。

まず固相重合に供される前記のポリエステルは、不活性ガス下または減圧下あるいは水蒸気または水蒸気含有不活性ガス雰囲気下にお

In order to become range of 5 - 200 ppm as Al residual amount in produced polymer ,it adds Al compound .

【0040】

In addition, regarding to this invention, it is possible to jointly use the alkali metal compound or alkaline earth metal compound .

As for alkali metal compound or alkaline earth metal compound , acetate or other carbonate , alkoxide etc of these element is listed, is added to reaction system as powder , aqueous solution , ethyleneglycol solution etc.

In order to become range of 1 - 50 ppm in produced polymer remain and others as residual amount of element , it adds alkali metal compound or alkaline earth metal compound .

【0041】

In addition, various P compound can be used as stabilizer .

You can list phosphoric acid , phosphorous acid and those derivative etc as P compound which is used with this invention .

It is possible to use, these with such as phosphoric acid , trimethyl phosphate ester , triethylphosphate ester , tributyl phosphate ester , phosphoric acid tri phenyl ester , monomethyl phosphate ester , dimethylphosphate ester , monobutyl phosphate ester , dibutyl phosphate ester , phosphorous acid , trimethyl phosphite ester , triethyl phosphite ester , tributyl phosphite ester with alone as the embodiment , in addition to jointly use 2 kinds or more is possible.

In order to become range of 1 - 1000 ppm as Presidual amount in produced polymer ,it can add P compound , with step of option of theaforementioned polyester producing reaction step .

【0042】

In addition, film or other like interior surface of heat resistant container for low flavor beverage and metal can for beverage when low acetaldehyde content and low cyclic trimer content it is required, melt condensation polymerization which it acquires in this way polyester which is done is done solid phase polymerization .

Aforementioned polyester solid phase polymerization is done with method of the prior public knowledge .

First aforementioned polyester which is offered to solid phase polymerization is done 1- 5 hours heating with temperature of 100 - 210 deg C in under under the inert gas or under or water

いて、100~210 deg C の温度で 1~5 時間加熱して予備結晶化される。

次いで不活性ガス雰囲気下または減圧下に 190~230 deg C の温度で 1~30 時間の固相重合を行う。

【0043】

本発明に係る主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルは、極限粘度は 0.55~1.30 デシリットル/グラム、好ましくは 0.57~1.20 デシリットル/グラム、さらに好ましくは 0.60~0.90 デシリットル/グラムの範囲である。

極限粘度が 0.55 デシリットル/グラム未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪い。

また、1.30 デシリットル/グラムを越える場合は、成型機等による熔融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こる。

【0044】

ポリエステルのチップの形状は、シリンダ-型、角型、球状または扁平な板状等の何れでもよく、その平均粒径は、通常 1.5~5mm、好ましくは 1.6~4.5mm、さらに好ましくは 1.8~4.0mm の範囲である。

例えば、シリンダ-型の場合は、長さは 1.5~4mm、径は 1.5~4mm 程度であるのが実用的である。

球状粒子の場合は、最大粒子径が平均粒子径の 1.1~2.0 倍、最小粒子径が平均粒子径の 0.7 倍以上であるのが実用的である。

また、チップの重量は 15~30mg/個の範囲が実用的である。

【0045】

また、本発明に係るポリエステルのアセトアルデヒド含有量は 10ppm 以下、好ましくは 8ppm 以下、更に好ましくは 5ppm 以下、ホルムアルデヒド含有量は 7ppm 以下、好ましくは 6ppm 以下、更に好ましくは 4ppm 以下である。

アセトアルデヒド含有量が 10ppm 以上、およびホルムアルデヒド含有量が 7ppm 以上の場合、このポリエステル組成物から成形された容器等の内容物の風味や臭い等が悪くなる。

【0046】

vapor or water vapor-containing inert gas atmosphere vacuum , preparatory crystallization .

Next under inert gas atmosphere or under vacuum solid phase polymerization of 1 - 30 hour is done with temperature of 190 - 230 deg C.

【0043】

Main repeat unit which relates to this invention as for intrinsic viscosity of the polyester which configuration is done 0.55 - 1.30 deciliter /gram , preferably 0.57~1.20deciliter /gram , furthermore is range of preferably 0.60~0.90deciliter /gram from ethylene terephthalate .

intrinsic viscosity under 0.55 deciliter /gram , molded article or other mechanical property which is acquired is bad.

In addition, when it exceeds 1.30 deciliter /gram , resin temperature becoming high when melting, with such as molding machine thermal decomposition becomes extreme, free low molecular weight compound which exerts influence on fragrance retention increases, or other problem which molded article colors to yellow happens.

【0044】

geometry of chip of polyester , cylinder type, is good rectangular type , spherical shape or flat platelet or other whichever, average particle diameter usually 1.5 - 5 mm , preferably 1.6~4.5mm , furthermore is range of preferably 1.8~4.0mm .

In case of for example cylinder type, as for length as for 1.5 - 4 mm , diameters fact that they are 1.5 - 4 mm extent is practical .

In case of spherical particle , maximum particle diameter fact that 1.1 - 2.0 times , minimum particle diameter of the average particle diameter are 0.7 times or more of average particle diameter is practical .

In addition, weight of chip 15 - 30 mg / range is practical .

【0045】

In addition, as for acetaldehyde content of polyester which relates to this invention 10 ppm or less , preferably 8ppm or less , furthermore as for preferably 5ppm or less , formaldehyde content 7 ppm or less , preferably 6ppm or less , furthermore it is a preferably 4ppm or less .

When acetaldehyde content 10 ppm or more , and formaldehyde content are 7 ppm or more , flavor and the odor etc of vessel or other contents which formed from this polyester composition become bad.

【0046】

また、本発明に係るポリエステル中に共重合されたジエチレングリコール量は該ポリエステルの構成するグリコール成分の1.0~5.0モル%、好ましくは1.3~4.5モル%、更に好ましくは1.5~4.0モル%である。

ジエチレングリコール量が5.0モル%を超える場合は、熱安定性が悪くなり、成型時に分子量低下が大きくなったり、またアセトアルデヒド含有量やホルムアルデヒド含有量の増加量が大きくなり好ましくない。

またジエチレングリコール含有量が1.0モル%未満の場合は、得られた成形体の透明性が悪くなる。

#### 【0047】

また、本発明に係るポリエステルの環状3量体の含有量は0.50重量%以下、好ましくは0.45重量%以下、さらに好ましくは0.40重量%以下である。

本発明のポリエステルから耐熱性の中空成形体等を成形する場合は加熱金型内で熱処理を行うが、環状3量体の含有量が0.50重量%以上含有する場合には、加熱金型表面へのオリゴマ-付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透明性が非常に悪化する。

#### 【0048】

ポリエステルは、環状3量体などのオリゴマ-類が成形時に金型内面や金型のガスの排気口、排気管等に付着することによる金型汚れ等を防止するために、前記の熔融重縮合または固相重合の後に水との接触処理を行なう。

#### 【0049】

水との接触処理の方法としては、水中に浸ける方法が挙げられる。

水との接触処理を行う時間としては、5分~2日間、好ましくは10分~1日間、さらに好ましくは30分~10時間であり、水の温度としては20~180 deg C、好ましくは40~150 deg C、さらに好ましくは50~120 deg Cである。

#### 【0050】

熔融重縮合されたポリエステルはチップ化されたあと、輸送配管中を貯蔵用サイロへ輸送されたり、また固相重合工程や水処理工程などの次の工程に輸送される。

また固相重合したポリエステルチップも同様に

In addition, diethylene total glycol amount which is copolymerized in polyester which relates to this invention 1.0 - 5.0 mole %, preferably 1.3~4.5mole %, of glycol component which said polyester the configuration is done furthermore is preferably 1.5~4.0mole % .

When diethylene total glycol amount exceeds 5.0 mole %, thermal stability becomes bad, molecular weight decrease becomes large at time of molding , in addition increased weight of the acetaldehyde content and formaldehyde content becomes with large and is not desirable.

In addition when diethylene glycol content is under 1.0 mole % , transparency of molded article which is acquired becomes bad.

#### 【0047】

In addition, content of cyclic trimer of polyester which relates to the this invention 0.50 weight % or less , preferably 0.45weight % or less , furthermore is preferably 0.40weight % or less .

When hollow molded article etc of heat resistance it forms from polyester of this invention ,thermal processing is done inside heating mold , but when content of cyclic trimer 0.50 weight % or more it contains, oligomer deposit to heating mold surface increases suddenly,hollow molded article or other transparency which is acquired deteriorates very.

#### 【0048】

polyester , in order to prevent mold fouling etc by fact that the cyclic trimer or other oligomers when forming deposits in mold interior surface and exhaust port , exhaust pipe etc of the gas of mold , does contact process of water in aforementioned melt condensation polymerization or after solid phase polymerization .

#### 【0049】

As method of contact process of water, dampen \* \* you can listto underwater method .

As time when contact process of water is done 5 min ~2day , preferably 10 min ~1 day , furthermorewith preferably 30 min ~10 hours , 20 - 180 deg C, preferably 40~150 deg C, furthermore it is a preferably 50~120 deg C as temperature of water.

#### 【0050】

polyester which melt condensation polymerization is done making into a chip after being done, in the transport pipe is transported to silo for storage, in addition istransported to solid phase polymerization step and water treatment step or other following step .

In addition also polyester chip which solid phase



次工程やサイロ等へ輸送される。

このようなチップの輸送を、例えば空気を使用した強制的な低密度輸送方法で行うと、ポリエステルチップの表面には配管との衝突によって大きな衝撃力がかかり、この結果ファインやフィルム状物が多量に発生する。

このようにして生じたファインの一部やフィルム状物の大部分は、265 deg C を越える非常に高い融点を持つようになる。

また、回転式の固相重合装置を用いて固相重合したり、あるいは次工程への輸送方法としてポリエステルチップに衝撃力やせん断力がかかる送り装置を用いたりする場合にも、前記のような 265 deg C を越える融点のファインやフィルム状物が発生する。

これは、チップ表面に加わる衝撃力等の大きな力のためにチップが発熱すると同時にチップ表面においてポリエステルの配向結晶化が起こり、緻密な結晶構造が生じるためではないかと推定される。

#### [0051]

そして前記のような 265 deg C を越える融点を持つポリエステルのファインやフィルム状物は、これをポリエステルチップと共に固相重合処理したり、あるいは水処理したりすると、これらの融点は処理前よりさらに高くなる。

また、265 deg C 以下だが、正常な融点よりかなり高い融点を持つファインやフィルム状物も、前記のこれらの処理によって、これらの融点は 265 deg C を越える融点を持つようになる。

これは、これらの処理によって、結晶構造がさらに緻密な結晶構造に変化するためであろうと推定される。

#### [0052]

このような高融点のファインやフィルム状物を含むポリエステルの通常の成形条件で成形する場合は、溶融成形時に結晶が完全に溶融せず、結晶核として残る。

この結果、得られた成形体の加熱時の結晶化速度が早くなり、中空成形容器の口栓部の結晶化が過大となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないため口栓部のキャッピング不良となり内容物の漏れが生じたり、また中空成形用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となり、厚み斑が生じ、また

polymerization is done is transported to next step and silo etc in same way.

When it transports this kind of chip, with forcible low density transport method which uses the for example air, large impact force depends on surface of chip of polyester in collision with pipe, result fine and film occur in large amount.

Portion of fine which it occurs this way and major portion of the film reach point where it has extremely high melting point which exceeds 265 deg C.

In addition, solid phase polymerization it does making use of solid phase polymerization device of rotary type, when feed equipment where impact force and shear force depend on polyester chip or as transport method to next step is used, aforementioned way fine and film of melting point which exceeds 265 deg C occur.

As for this, when impact force or other which joins to chip surface chip the heat emission does because of great power simultaneously oriented crystallization of the polyester happens in chip surface, that is presumed whether is not, because dense crystal structure occurs.

#### [0051]

When and aforementioned way fine and film of polyester which has melting point which exceeds 265 deg C, with polyester chip solid phase polymerization do this, or water treatment do, these melting point furthermore become higher than before treating.

In addition, they are 265 deg C or less, but from normal melting point fine and film which considerably have high melting point, description above remain and others in treatment, these melting point reach point where it has melting point which exceeds 265 deg C.

This, is presumed that probably will be, in order in these treatments, crystal structure furthermore to change in dense crystal structure.

#### [0052]

When it forms with conventional molding condition, crystal does not melt fine of this kind of high melting point and polyester which includes film completely at time of melt molding, remains as crystal nucleus.

As a result, crystallization rate when heating molded article which is acquired becomes quick, crystallization of mouth part of hollow molding vessel becomes excessive, because of this because shrinkage of mouth part is not settled inside specification value range, becomes capping deficiency of mouth part and a leak of contents occurs, in addition premolded article for hollow molding does whitening,

結晶化速度が速いため得られた中空成形体の透明性が悪くなり、また透明性の変動も大となる。

【0053】

本発明においては、下記に記載するようにファイン等の融点は示差走査熱量計(DSC)で測定するが、DSCの融解ピーク温度を前記のように融点と呼ぶ。

そして、この融点を表す融解ピークは、1つ、またはそれ以上の複数の融解ピークから構成され、本発明では、融解ピークが1つの場合には、そのピーク温度を、また融解ピークが複数個の場合には、これらの複数の融解ピークの内、最も高温側の融解ピーク温度を、「ファインまたはフィルム状物の融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度」と称して、実施例等においては「ファインの融点」、「フィルム状物の融点」とする。

【0054】

本発明は、該ポリエステルが含有するファインおよび/またはフィルム状物の融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が 265 deg C 以下であり、ファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量が 300ppm 以下であるポリエステルを水処理することによって上記の問題点を解決するものである。

【0055】

またファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量ファイン等の含有量は、好ましくは 200ppm 以下、より好ましくは 100ppm 以下、さらに好ましくは 50ppm 以下であることが望ましい。

【0056】

ポリエステルから融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が 265 deg C を越えるファインおよび/またはフィルム状物を分離除去する方法としては下記のような方法が挙げられる。

すなわち、熔融重縮合ポリエステルを水処理する場合には、該ポリエステルを水処理工程直前に設置した振動篩機及び空気流による気流分級機、重力式分級機等で処理する方法、また固相重合ポリエステルを水処理する場合には、固相重合工程直前及び水処理工程直前に別々に設置した振動篩機及び空気流による気流分級

because of this normal drawing becomes impossible, uneven thickness occurs, in addition because crystallization rate is fast, transparency of hollow molded article which is acquired becomes bad, in addition also fluctuation of transparency becomes with large.

[0053]

Regarding to this invention, as stated on description below, it measures fine or other melting point with differential scanning calorimeter (DSC), but melting peak temperature of DSC the aforementioned way is called melting point.

And, melting peak which displays this melting point one, or configuration is done from melting peak of plural above that, with this invention, when the melting peak is one, peak temperature, in addition when melting peak is the plurality, among melting peak of these plural, most "Most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine or film" with naming melting peak temperature of high temperature side, regarding Working Example etc "melting point of fine", "melting point of film" with does.

[0054]

Most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine and/or film which said polyester contains 265 deg C or less, polyester where total content of fine content, film content, or fine content and film content is 300 ppm or less water treatment it does this invention, it is something which solves above-mentioned problem with.

[0055]

In addition total content fine or other content of fine content, film content, or fine content and film content the preferably 200ppm or less, more preferably 100ppm or less, furthermore is preferably 50ppm or less, it is desirable.

[0056]

As description below you can list method separation and removal is done the fine and/or film where most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature exceeds 265 deg C from polyester as method which.

When water treatment it does namely, melt condensation polymerization polyester, method of treating with the vibrating sieve and with air stream stream classifier, gravity type classifier etc which install said polyester immediately before water treatment step. In addition when water treatment it does solid phase polymerization polyester, you can list method etc which is treated with vibrating sieve and with air

機、重力式分級機等で処理する方法等が挙げられる。

【0057】

また、融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度が 265 deg C を越えるファインおよび/またはフィルム状物を含まないようにする方法としては、次のような方法が挙げられる。

すなわち、熔融重縮合後ダイスより熔融ポリエステルを水中に押出して水中でカットする方式、あるいは大気中に押出した後、直ちに冷却水で冷却しながらカットする方式によってチップ化し、ついでチップ状に形成したポリエステルチップを水切り後、振動篩工程および空気流による気流分級工程によって所定のサイズ以外の形状のチップやファインやフィルム状物を除去し、プラグ輸送方式、渦気流式輸送方式やバケット式コンベヤ輸送方式により貯蔵用タンクに送る。

該タンクからのチップの抽出はスクリュ-式フィーダにより実施し、次工程へは前記と同様にプラグ輸送方式、渦気流式輸送方式やバケット式コンベヤ輸送方式によって輸送し、固相重合工程や水処理工程の直前に空気流による気流分級工程、あるいは振動式篩分工程等を設けてファイン除去処理を行う。

また、前記のファインやフィルム状物の除去処理を行った熔融重縮合ポリエステルを、固相重合工程直前で空気流による気流分級工程、あるいは振動式篩分工程等によって、再度ファインやフィルム状物の除去を行い、固相重合工程へ直接投入することもできる。

熔融重縮合したプレポリマ-チップを固相重合設備へ輸送する際や固相重合後のポリエステルチップを篩分工程、水処理工程や貯槽等へ輸送する際には、これらの輸送の大部分はプラグ輸送方式、渦気流式輸送方式やバケット式コンベヤ輸送方式を採用し、また結晶化装置や固相重合反応器からのチップの抽出はスクリュ-フィーダを使用するなどして、チップと工程の機器や輸送配管等との衝撃を出来るだけ抑えることができる装置を使用する。

【0058】

stream stream classifier , gravity type classifier etc which are installed separately immediately before solid phase polymerization step and immediately before water treatment step .

【0057】

In addition, you can list next kind of method as method which tries not to include fine and/or film where most melting peak temperature of high temperature side of melting peak temperature exceeds 265 deg C.

Doing to push out molten polyester to underwater from die after the namely, melt condensation polymerization , while extrusion it is in system , or atmosphere which it cut off at underwater after, at once with cooling water cooling polyester chip which making into a chip it did with system which it cuts off, formed next in chip after dewatering , With shaking sieve step and air stream it removes chip and fine and film of geometry other than predetermined size with stream classification step , it send to tank for storage due to plug transport system , eddy air stream method transport system and bucket type conveyer transport system .

It executes extract of chip from said tank with screw type feeder , to next step transports in same way as description above with the plug transport system , eddy air stream method transport system , and bucket type conveyer transport system solid phase polymerization step and immediately before water treatment step provides stream classification step. or shaker type sieve classification step etc with air stream and does fine removal treatment .

In addition, aforementioned fine and melt condensation polymerization polyester which did the removal treatment of film , immediately before solid phase polymerization step , for second time it removes fine and film with such as stream classification step. or shaker type sieve classification step with the air stream , it does also that it throws to solid phase polymerization step directly.

When transporting prepolymer chip which melt condensation polymerization is done to solid phase polymerization facility and when polyester chip after solid phase polymerization transporting to sieve classification step. water treatment step and storage tank etc, major portion of these transports adopts plug transport system , eddy air stream method transport system and the bucket type conveyor transport system , in addition as for extract of chip from the crystallization device and solid phase polymerization reactor uses screw feeder such as doing, device which holds down of chip and impact of equipment and transport pipe etc of step as much as possible and is possible is used.

【0058】

以下に水処理を工業的に行なう方法を例示するが、これに限定するものではない。

また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えないが、工業的に行なうためには連続方式の方が好ましい。

【0059】

ポリエステルチップをバッチ方式で水処理をする場合は、サイロタイプの処理槽が挙げられる。

すなわち、バッチ方式でポリエステルのチップをサイロへ受け入れ水処理を行なう。

あるいは回転筒型の処理槽にポリエステルのチップを受け入れ、回転させながら水処理を行ない水との接触をさらに効率的にすることもできる。

【0060】

この場合、熔融重縮合ポリエステルからファインおよび/またはフィルム状物を除去したあと固相重合によって得られたポリエステル、あるいは固相重合後の前記のポリエステルからファインおよび/またはフィルム状物を除去したポリエステルの処理槽内に投入、充填すると共に処理水を満たし、処理水は必要により継続的又は断続的(総称して継続的ということがある)に循環し、また、継続的又は断続的に一部の処理水を排出して新しい処理水を追加供給する。

【0061】

ポリエステルのチップを連続的に水処理する場合は、塔型の処理槽に継続、あるいは断続的に前記と同様にしてファインおよび/またはフィルム状物の除去処理を行ったポリエステルチップを上部より受け入れ、並流又は向流で水を連続供給して水処理させることができる。

【0062】

ポリエステルチップを工業的に水処理する場合、処理に用いる水が大量であることから天然水(工業用水)や排水を再利用して使用することが多い。

通常この天然水は、河川水、地下水などから採取したもので、水(液体)の形状を変えないまま、殺菌、異物除去等の処理をしたものを言う。

また、一般に工業的に用いられる天然水には、自然界由来の、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩等の粘土鉱物を代表とする無機粒子や細菌、バク

method which below does water treatment in industrially is illustrated, but it is not something which is limited in this.

In addition processing method does not become inconvenient with whichever of continuous method, batch system. In order to do in industrially, continuous method is more desirable.

【0059】

When water treatment is done with batch system, treatment tank of silo type can list polyester chip.

chip of polyester is accepted to silo with namely, batch system and the water treatment is done.

Or while accepting chip of polyester to treatment tank of rotating cylinder type, turning it does water treatment and it is possible also furthermore to designate contact with water as efficient.

【0060】

In this case, after removing fine and/or film from melt condensation polymerization polyester, as polyester which removes fine and/or film from aforementioned polyester after polyester, or solid phase polymerization which is acquired with solid phase polymerization inside treatment tank it throws and is filled to fill up treated water, treated water to circulate to continual or discontinuous (generic doing, you call continuous, is.) in accordance with necessary, in addition, Discharging treated water of part in continual, or discontinuous it adds supplies new treated water.

【0061】

When water treatment it does chip of polyester in continuous, in the treatment tank of column type it accepts polyester chip which did removal treatment of the fine and/or film to similar to description above to continuation or discontinuous from upper part, continuous feed does water with laminar flow and or the countercurrent water treatment is possible.

【0062】

When water treatment it does polyester chip in industrially, reusing natural water (industrial water) and wastewater from fact that water which is used for treatment is large scale, uses is many.

Usually this natural water being something which recovers from river water, underground water etc, means that it does way and sterilization, foreign matter removal or other treatment which do not change the geometry of water (liquid).

In addition, inorganic particle and bacteria, bacteria etc which make, silicate, aluminosilicate or other clay mineral of natural world derivation typical and, organic particle which

テリア等や、腐敗した植物、動物に起源を有する有機粒子を多く含有している。

これらの天然水を用いて水処理を行うと、ポリエステルチップに粒子が付着、浸透して結晶核となり、このようなポリエステルチップを用いた中空成形容器の透明性が非常に悪くなる。

#### 【0063】

したがって、水処理方法が連続方式の場合であってもバッチ方式の場合であっても、系外から導入する水の中に存在する粒径が  $1\sim 25\mu\text{m}$  の粒子の個数を X、ナトリウムの含有量を N、マグネシウムの含有量を M、カルシウムの含有量を C を、珪素の含有量を S とした場合、下記(1)~(5)の少なくとも一つを満足させて水処理を行うのが望ましい。

1	$\leq$	X	$\leq$	50000	(個/10m)			(1)
1	$\leq$	X	$\leq$	50000	/ 10 m			(1)
0.001	$\leq$	N	$\leq$	1.0	(ppm)			(2)
0.001	$\leq$	N	$\leq$	1.0	(ppm)			(2)
0.001	$\leq$	M	$\leq$	0.5	(ppm)			(3)
0.001	$\leq$	M	$\leq$	0.5	(ppm)			(3)
0.001	$\leq$	C	$\leq$	0.5	(ppm)			(4)
0.001	$\leq$	C	$\leq$	0.5	(ppm)			(4)
0.01	$\leq$	S	$\leq$	2.0	(ppm)			(5)
0.01	$\leq$	S	$\leq$	2.0	(ppm)			(5)

#### 【0064】

水処理槽に導入する水中の粒子個数、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、珪素の含有量のいずれかを上記範囲に設定することにより、スケールと呼ばれる酸化物や水酸化物等の金属含有物質が処理水中に浮遊、沈殿、さらには処理槽壁や配管壁に付着したりし、これがポリエステルチップに付着、浸透して、成形時での結晶化が促進され、透明性の悪いボトルになることを防ぐことができる。

以下に水処理に用いる、粒径  $1\sim 25\mu\text{m}$  の粒子

possesses origin in plant , animal which spoilage is done is contained mainly in natural water which is used for industrially generally.

When water treatment is done making use of these natural water , in polyester chip the particle depositing and permeating it becomes crystal nucleus , transparency of the hollow molding vessel which uses this kind of polyester chip becomes very bad.

#### 【0063】

Therefore, with when water treatment method is continuous method and with when it is a batch system , when particle diameter which exists in water which is introduced from outside the system number of particle of  $1\sim 25\mu\text{m}$  content of X, sodium content of N, magnesium content C of M, calcium , content of silicon is designated as S, Description below (1) - satisfying at least one of (5), it is desirable to do water treatment .

#### 【0064】

oxide and hydroxide or other metal-containing substance which are called scale by setting the any of content of underwater particle number , sodium , magnesium , calcium , silicon which is introduced into water treatment tank to above-mentioned range, in treated water floating and precipitating, furthermore deposit in treatment tank wall and pipe wall; this in polyester chip deposits and permeates, crystallization when forming is promoted, It becomes bottle where transparency is bad it prevents , it is possible .

It uses for water treatment below, particle of particle diameter

を 1~50000 個/10ml 含む水を得る方法を例示する。

【0065】

水中の粒子数を 50000 個/10ml 以下にする方法としては、工業用水等の自然水を処理槽に供給するまでの工程の少なくとも 1ヶ所以上に粒子を除去する装置を設置する。

好ましくは自然界の水の採取口から、前記した処理槽、処理槽から排水した水を再度処理槽に戻す配管、ファイン除去装置等、水処理に必要な付帯設備を含めた処理装置に至るまでの間に粒子を除去する装置を設置し、処理装置に供給する水中の、粒径 1~25  $\mu\text{m}$  の粒子の含有量を 1~50000 個/10ml にすることが好ましい。

粒子を除去する装置としてはフィルタ-濾過装置、膜濾過装置、沈殿槽、遠心分離器、泡沫同伴処理機等が挙げられる。

例えばフィルタ-濾過装置であれば、方式としてベルトフィルタ-方式、バグフィルタ-方式、カートリッジフィルタ-方式、スクリーンフィルタ-方式、遠心濾過方式等の濾過装置が挙げられる。

中でも連続的に行うにはベルトフィルタ-方式、遠心濾過方式、バグフィルタ-方式、スクリーンフィルタ-方式の濾過装置が適している。

またベルトフィルタ-方式の濾過装置であれば濾材としては、紙、金属、布等が挙げられる。

また粒子の除去と処理水の流れを効率良く行なうため、フィルタ-の目のサイズは 5~100  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 10~70  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは 15~40  $\mu\text{m}$  がよい。

【0066】

また系外からの水中のナトリウムやマグネシウム、カルシウム、珪素を前記の範囲に低減させるために、処理槽に工業用水が送られるまでの工程で少なくとも 1ヶ所以上にナトリウムやマグネシウム、カルシウム、珪素を除去する装置を設置する。

また、粒子状になった二酸化珪素やアルミノ珪酸塩等の粘土鉱物を除去するためにはフィルタ-を設置する。

ナトリウムやマグネシウム、カルシウム、珪素を除去する装置としては、イオン交換装置、限外濾過装置などが挙げられる。

1~25;  $\mu\text{m}$  1 - 50000/ 10 ml method which obtains water which is included is illustrated.

[0065]

Until industrial water or other natural water is supplied to treatment tank as method which designates underwater number of particles as 50000 / 10 ml or less , device which removes particle at least 1 places or more of step is installed.

From recovery mouth of water of preferably natural world , before from the treatment tank , treatment tank which was inscribed, until treatment apparatus which such as pipe , fine removal apparatus which for second time resets water which wastewater is done to treatment tank includes attached facility which is necessary for water treatment the device which removes particle between is installed, particle content of the underwater, particle diameter 1~25;  $\mu\text{m}$  which is supplied to treatment apparatus is designated as 1 - 50000 / 10 ml , it is desirable .

You can list filtration device , membrane filtration device , precipitation tank , centrifuge , foam associated processor etc as device which removes particle .

If it is a for example filtration device , you can list belt filter system , bag filter system , cartridge filter system , screen filter system , centrifugal filtration system or other filtration apparatus as system .

Even among them to do in continuous , filtration apparatus of belt filter system , centrifugal filtration system , bag filter system , screen filter system issuitable.

In addition if it is a filtration apparatus of belt filter system , you can list paper , metal , fabric etc as filter material .

In addition in order to flow removal of particle and treated water efficiently, size of eye of filter 5 - 100;  $\mu\text{m}$  , preferably 10~70;  $\mu\text{m}$  , furthermore preferably 15~40;  $\mu\text{m}$  is good.

[0066]

In addition until underwater sodium from outside the system and in order to decrease magnesium , calcium , silicon in aforementioned range, industrial water is sent to treatment tank , device which with step at least removes the sodium and magnesium , calcium , silicon 1 places or more is installed.

In addition, in order to remove silicon dioxide and aluminosilicate or other clay mineral which have become particle , filter is installed.

You can list ion-exchanger tower , ultrafiltration device etc as device which removes sodium and magnesium , calcium , silicon.

【0067】

系外から導入される水は、水処理槽に直接導入してもよいし、またリサイクル水の貯槽やリサイクル水の送りの配管中においてリサイクル水と混合後水処理槽に導入してもよい。

【0068】

水処理方法が連続的に、又はバッチ的のいずれの場合であっても、処理槽から排出した処理水のすべて、あるいは殆どを工業排水としてしまふと、新しい水が多量に入用であるばかりでなく、排水量増大による環境への影響が懸念される。

即ち、処理槽から排出した少なくとも一部の処理水を、水処理槽へ戻して再利用することにより、必要な水量を低減し、また排水量増大による環境への影響を低減することが出来、さらには水処理槽へ返される排水がある程度温度を保持していれば、処理水の加熱量も小さく出来る。

【0069】

しかし処理槽から排出される処理水には、処理槽にポリエステルチップを受け入れる段階で既にポリエステルのチップに付着し、前記の水洗処理によって除去されなかったファインやフィルム状物や、水処理時にポリエステルのチップ同士あるいは処理槽壁との摩擦で発生するポリエステルのファインやフィルム状物が含まれている。

【0070】

したがって、処理槽から排出した処理水を再度処理槽へ戻して再利用すると、処理槽内の処理水に含まれるファインやフィルム状物含有量は次第に増えていく。

そのため、処理水中に含まれているファインやフィルム状物が処理槽壁や配管壁に付着して、配管を詰まらせることがある。

【0071】

また処理水中に含まれているファインやフィルム状物が再びポリエステルのチップに付着し、この後、水分を乾燥除去する段階でポリエステルのチップにファインやフィルム状物が静電効果により付着するため、乾燥後にファインやフィルム状物除去を行なっても除去が困難となる。

このファインやフィルム状物には結晶化促進効果があるため、ポリエステルの結晶性が促進さ

【0067】

It is possible to introduce water which is introduced from the outside the system, to water treatment tank directly after recycled water and mixture it is possible to introduce to water treatment tank and, in addition in storage tank of recycled water and in pipe of sending recycled water.

【0068】

water treatment method in continuous, or with whichever of batchwise, when treated water which is discharged from treatment tank entirely, or majority is designated as industry wastewater, new water in large amount not only it is necessary, influence to environment feels concern with waste water increase.

Namely, resetting treated water of part which is discharged from the treatment tank, to water treatment tank at least, it decreases necessary water amount by reusing, in addition decreases influence to environment with the waste water increase it to be possible, if furthermore is returned wastewater which has kept certain extent temperature to water treatment tank, it can make also amount of heating of treated water small.

【0069】

But in treated water which is discharged from treatment tank, with step which accepts chip of polyester to treatment tank already it deposits in chip of polyester, chip of polyester or fine and the film of polyester which occurs in friction with treatment tank wall are included at time of fine and film and water treatment which are not removed with aforementioned water washing.

【0070】

Therefore, resetting treated water which is discharged from treatment tank to treatment tank for second time, when it reuses, fine and film content which are included in treated water inside treatment tank increase gradually.

Because of that, fine and film which are included in the treated water depositing in treatment tank wall and pipe wall, it plugs the pipe, \* is.

【0071】

In addition fine and film which are included in treated water deposit again in chip of polyester, in order after this, with the step which it dries removes moisture fine and film to deposit in chip of polyester with electrostatic effect, after drying doing fine and film removal, removal becomes difficult.

Because there is a crystallization promotion effect in this fine and film, crystalline of polyester being promoted, it becomes

れて、透明性の悪いボトルとなったり、また口栓部結晶化時の結晶化度が過大となり、口栓部の寸法が規格に入らなくなり口栓部のキャッピング不良となるのである。

【0072】

したがって、本発明において、水処理槽から排出された後、少なくともその一部を再度処理槽へ戻して再利用される処理水中に存在する粒径が  $1\sim40\mu\text{m}$  の粒子を 100000 個/10ml 以下、好ましくは 80000 個/10ml 以下、さらに好ましくは 50000 個/10ml 以下に維持するのが望ましい。

ここでは、このようにして処理槽に戻して再利用される処理水をリサイクル水と称する。

【0073】

以下に該リサイクル水中の粒径が  $1\sim40\mu\text{m}$  の粒子数を 100000 個/10ml 以下にする方法を例示するが、本発明はこの限りではない。

該リサイクル水中の粒径が  $1\sim40\mu\text{m}$  の粒子数を 100000 個/10ml 以下にする方法としては、処理槽から排出した処理水が再び処理槽に返されるまでの工程で少なくとも1ヶ所以上に粒子を除去する装置を設置する。

粒子を除去する装置としてはフィルタ-濾過装置、膜濾過装置、沈殿槽、遠心分離器、泡沫同伴処理機等が挙げられる。

例えばフィルタ-濾過装置であれば、方式として自動自己洗浄方式、ベルトフィルタ-方式、バグフィルタ-方式、カートリッジフィルタ-方式、遠心濾過方式等の濾過装置が挙げられる。

中でも連続的に行うにはベルトフィルタ-方式、遠心濾過方式、バグフィルタ-方式の濾過装置が適している。

またベルトフィルタ-方式の濾過装置であれば濾材としては、紙、金属、布等が挙げられる。

また粒子の除去と処理水の流れを効率良く行なうため、フィルタ-の目のサイズは  $5\sim100\mu\text{m}$ 、好ましくは  $5\sim70\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは  $5\sim40\mu\text{m}$  がよい。

【0074】

水処理したポリエステルチップは振動篩機、シモンカ-タなどの水切り装置で水切りし、乾燥工程へ移送する。

当然のことながら水切り装置でポリエステルチップと分離された水はフィルタ-式濾過装置、遠心

bottle where transparency is bad, in addition degree of crystallization at time of mouth part crystallization becomes excessive, dimension of mouth part stops entering to standard, capping deficiency of the mouth part becomes.

[0072]

Therefore, regarding to this invention, after being discharged from the water treatment tank, resetting part of that to treatment tank at least, for thesecond time particle diameter which exists in treated water which is reused the particle of  $1\sim40\mu\text{m}$  100000 / 10 ml or less, preferably 80000 / 10 ml or less, furthermore the preferably 50000 / maintaining in 10 ml or less is desirable.

Here, resetting to treatment tank this way, it names treated water which is reused recycled water.

[0073]

method where below particle diameter in said recycled water designates number of particles of  $1\sim40\mu\text{m}$  as 100000 / 10 ml or less is illustrated, but this invention is not this limit.

Until treated water which is discharged from treatment tank as method where particle diameter in said recycled water designates number of particles of  $1\sim40\mu\text{m}$  as 100000 / 10 ml or less, is returned to treatment tank again, device which with step at least removes particle 1 places or more is installed.

You can list filtration device, membrane filtration device, precipitation tank, centrifuge, foam associated processor etc as device which removes particle.

If it is a for example filtration device, you can list automatic self cleaning system, belt filter system, bag filter system, cartridge filter system, centrifugal filtration system or other filtration apparatus as system.

Even among them to do in continuous, filtration apparatus of belt filter system, centrifugal filtration system, bag filter system is suitable.

In addition if it is a filtration apparatus of belt filter system, you can list paper, metal, fabric etc as filter material.

In addition in order to flow removal of particle and treated water efficiently, size of eye of filter  $5\sim100\mu\text{m}$ , preferably  $5\sim70\mu\text{m}$ , furthermore preferably  $5\sim40\mu\text{m}$  is good.

[0074]

dewatering it does polyester chip which water treatment is done with vibrating sieve, Simon cutter or other water cutting apparatus, transports to drying process.

obvious thing water which polyester chip is separated is sent to the device of filter type filtration apparatus, centrifuge or



分離器等のファインやフィルム状物除去の装置へ送られ、再度水処理に用いることができる。

【0075】

ポリエステルチップの乾燥は通常用いられるポリエステルチップの乾燥処理を用いることができる。

連続的に乾燥する方法としては上部よりポリエステルチップを供給し、下部より乾燥ガスを通気するホッパ-型の通気乾燥機が通常使用される。

乾燥ガス量を減らし、効率的に乾燥する方法としては回転ディスク型加熱方式の連続乾燥機が選ばれ、少量の乾燥ガスを通気しながら、回転ディスクや外部ジャケットに加熱蒸気、加熱媒体などを供給した粒状ポリエステルチップを間接的に乾燥することができる。

【0076】

バッチ方式で乾燥する乾燥機としてはダブルコン型回転乾燥機が用いられ、真空下であるいは真空下少量の乾燥ガスを通気しながら乾燥することができる。

あるいは大気圧下で乾燥ガスを通気しながら乾燥してもよい。

乾燥ガスとしては大気空気でも差し支えないが、ポリエステルの加水分解や熱酸化分解による分子量低下を防止する点からは乾燥窒素、除湿空気が好ましい。

【0077】

また本発明の製造方法により得られた、水処理されたポリエステルは、これから得られる成形体の結晶化速度を早め、その変動を抑えるために、ポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタル樹脂製部材からなる群から選択される少なくとも一種の樹脂(以下、「熱可塑性樹脂」と略称することがある)製部材と接触処理することができる。

【0078】

前記の水処理工程を経たポリエステルチップは水との接触処理前のチップよりも脆くなっており、例えば、ポリエステルチップ表面に大きな衝撃力がかかるロ-タリ-フィ-ダ等の回転式フィ-ダ-や空気を利用した強制的な低密度輸送方式を利用して、ポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタル樹脂製部材からなる群から選択される少なくとも一種の樹脂製の部材に接触処理させる接触処理工程へ輸送配管中を輸送したりすると、ファインやフィルム状物

other fine and film removal with water cutting apparatus , canuse for water treatment for second time.

【0075】

As for drying polyester chip drying of polyester chip which usually, is usedcan be used.

polyester chip is supplied from upper part as method which is dried in continuous , gas permeation is done gas permeation dryer of hopper type which is usuallyused dry gas from bottom .

To decrease dry gas amount , continuous dryer of rotating disk type heating system being chosen while as method which is dried in efficient , gas permeation doing dry gas of trace , it can dry granular polyester chip which supplies rotating disk and heated vapor , heated medium etc to outside jacket in indirect .

【0076】

It can use double cone rotating dryer as dryer which is dried with batch system , whileor gas permeation doing dry gas of trace under vacuum under the vacuum , it can dry.

Or while gas permeation doing dry gas under atmospheric pressure , it is possible todry.

It does not become inconvenient even with atmospheric air as dry gas . dry nitrogen , dry air is desirable from point which prevents molecular weight decrease with hydrolysis and thermooxidative decomposition of polyester .

【0077】

In addition it acquired with manufacturing method of this invention , polyester which water treatment is done hastens crystallization rate of molded article which is acquiredfrom now on, in order to hold down fluctuation, resin of the at least one kind which is selected from group which consists of polyolefin resin member , polyamide resin member , polyacetal resin member (Below, "thermoplastic resin " with abbreviates is. )make member and contact process is possible.

【0078】

When polyester chip which passes aforementioned water treatment step has becomebrittle in comparison with chip before contact process of water,making use of forcible low density transport system which utilizes rotary feeder or other rotary type feeder and air where impact force which is large to for example polyester chip surface catches, transports in transport pipe to contact process step which contact process is done in member of resin of the at least one kind which is selected from group which consists of polyolefin resin member , polyamide resin member , polyacetal resin

が非常に大量に発生し、その含有量は、時にはポリエステルチップに対して 1000ppm 以上になる場合がある。

特に、接触処理時間が長くなったり、また処理温度が高くなる程、ファイン等の発生量が多くなる。

しかも、このようなファイン等はポリエステルチップに均一な状態で混合して存在しているのではなくて、偏在している。

したがって、このようなポリエステルを下記のようにポリエチレン等の該熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理を行って得たポリエステルからの成形体の加熱時の結晶化速度は早くなるが、ファイン等の含有量が大きく変動したり、またポリエステル表面への該熱可塑性樹脂の付着量が大きく変動するためか、成形体の結晶化速度の変動や透明性の変動が非常に大きくなり問題となる。

【0079】

したがって、水処理工程で処理されたポリエステルは、ファインおよび/またはフィルム状物を分離除去するためにファイン等除去工程へ輸送され、該熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理する前に、これらを出来るだけ多量に除去することが望ましい。

【0080】

そして、該熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理する前に設置したファイン等除去工程によってファインおよび/またはフィルム状物を除去した後のポリエステルのファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量を 300ppm 以下、好ましくは 200ppm 以下、より好ましくは 100ppm 以下、さらに好ましくは 50ppm 以下に低下させるのが望ましい。

【0081】

ファイン等の除去方法としては、次ぎのような方法が挙げられる。

すなわち、下記の熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理する工程の直前に別々に設置した振動篩工程及び空気流による気流分級工程、重力式分級工程等で処理する方法等が挙げられる。

【0082】

次いで、該ファイン等除去工程で得られたポリエステルをポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド

member, fine and film occur very in large scale, content vis-a-vis polyester chip 1000 ppm or more ago are times time.

Especially, contact process time becomes long, extent and fine or other generated amount where in addition treatment temperature becomes high become many.

Furthermore, mixing this kind of fine etc to polyester chip with the uniform state, not being to exist, maldistribution it has done.

Therefore, this kind of polyester as description below doing member and contact process which consist of polyethylene or other said thermoplastic resin, crystallization rate when heating molded article from polyester which it acquires becomes quick, but because fine or other content fluctuates largely, in addition deposited amount of said thermoplastic resin to polyester surface fluctuates largely?, Fluctuation of crystallization rate of molded article and fluctuation of transparency become very large and become problem.

【0079】

Therefore, polyester which was treated with water treatment step is transported fine and/or film to removal process such as fine in order separation and removal to do, member and contact process which consist of said thermoplastic resin before doing, removes these as much as possible in large amount is desirable.

【0080】

And, after with removal process, content of any of total content of the fine content, film content, or fine content and film content of polyester 300 ppm or less, preferably 200ppm or less, more preferably 100ppm or less, furthermore such as member which consists of said thermoplastic resin and contact process before doing, fine which is installed removing fine and/or film it is desirable to decrease to preferably 50ppm or less.

【0081】

As fine or other removal method, you can list next kind of method.

member and contact process which consist of namely, below-mentioned thermoplastic resin you can list method etc which is treated with shaking sieve step and with air stream stream classification step. gravity type classification step etc which immediately before step which is done separately are installed.

【0082】

polyester which next, such as said fine is done is acquired with removal process member and contact process which

樹脂製部材、ポリアセタル樹脂製部材からなる群から選択される少なくとも一種の樹脂からなる部材と接触処理する接触処理工程で処理する。

【0083】

ポリエステルをポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタル樹脂製部材からなる群から選択される少なくとも一種の樹脂製の部材に接触処理させる方法としては、該熱可塑性樹脂製の部材が存在する空間内で、ポリエステルを該部材に衝突接触させることが好ましく、具体的には、例えば、ポリエステルの固相重縮合直後、水処理や水蒸気処理直後等の製造工程時、また、ポリエステルの製品としての輸送段階等での輸送用容器への充填時あるいは同容器からの排出時、また、ポリエステルの成形段階での成形機投入時、等における気力輸送用配管、重力輸送用配管、サイロ、マグネットキャッチャーのマグネット部等の一部を前記の熱可塑性樹脂製とするか、または、前記の熱可塑性樹脂をライニングするとか、或いは前記移送経路内に棒状、板状又は網状体等の融点が前記の熱可塑性樹脂製部材を設置する等して、ポリエステルの移送する方法が挙げられる。

ポリエステルの前記部材との接触時間は、通常、0.01 秒～数分程度の短時間であるが、ポリエステルに前記のポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、またはポリアセタル樹脂を微量配合させることができる。

【0084】

本発明において用いられるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、または $\alpha$ -オレフィン系樹脂が挙げられる。

またこれらの樹脂は結晶性でも非晶性でもかまわない。

【0085】

本発明において用いられるポリエチレン系樹脂としては、例えば、エチレンの単独重合体、エチレンと、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等の炭素数2~20程度の他の $\alpha$ -オレフィンや、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン等のビニル化合物との共重合体等が挙げられる。

consist of resin of at least one kind which is selected from group which consists of polyolefin resin member, polyamide resin member, polyacetal resin member is treated with contact process step which.

【0083】

Inside space where member of said thermoplastic resin exists polyester as the method which contact process is done in member of resin of at least one kind which is selected from group which consists of polyolefin resin member, polyamide resin member, polyacetal resin member, the polyester it collides contacts said member to be desirable, concrete, immediately after solid phase condensation polymerization of for example polyester, at time of the or other production step immediately after water treatment and steam treatment, in addition, When being filled to vessel for transport with transport step as product of polyester etc or when discharging from same vessel, in addition, at time of molding machine throwing with molding step of the polyester, such as it designates magnetic part or other portion of pipe, silo, magnet catcher for pipe, gravity transport of pneumatic transport in as aforementioned thermoplastic resin, or, lining does aforementioned thermoplastic resin when, Or you can list method where rod, platelet or net or other melting point installs the aforementioned thermoplastic resin member inside aforementioned transport line such as doing, transports polyester.

contact time of aforementioned member of polyester, of usually, is the short time 0.01 second ~several minutes extent, but aforementioned polyolefin resin, polyamide resin, or polyacetal resin trace amount can be combined in polyester.

【0084】

Regarding to this invention, polyethylene resin, polypropylene resin, or the  $\alpha$ -olefin you can list the resin as polyolefin resin which is used.

In addition with crystalline or you are not concerned these resin with amorphous.

【0085】

Regarding to this invention, homopolymer, ethylene of for example ethylene and other; al of the propylene, butene -1, 3-methyl butene -1, pentene -1, 4-methylpentene -1, hexene -1, octene -1, decene -1 or other carbon number 2~20 extent you can list copolymer etc of -olefin and vinyl acetate, vinyl chloride, acrylic acid, methacrylic acid, acrylic acid ester, methacrylic acid ester, styrene or other vinyl compound as polyethylene resin which is used.

具体的には、例えば、低・中・高密度ポリエチレン等(分岐状又は直鎖状)のエチレン単体重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1 共重合体、エチレン-4-メチルペンテン-1 共重合体、エチレン-ヘキセン-1 共重合体、エチレン-オクテン-1 共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等のエチレン系樹脂が挙げられる。

## 【0086】

また本発明において用いられるポリプロピレン系樹脂としては、例えば、プロピレンの単体重合体、プロピレンと、エチレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1 等の炭素数 2~20 程度の他の $\alpha$ -オレフィンや、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン等のビニル化合物との共重合体等が挙げられる。

具体的には、例えば、プロピレン単体重合体、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1 共重合体等のプロピレン系樹脂が挙げられる。

## 【0087】

また本発明において用いられる $\alpha$ -オレフィン系樹脂としては、4-メチルペンテン-1 等の炭素数 2~8 程度の $\alpha$ -オレフィンの単体重合体、それらの $\alpha$ -オレフィンと、エチレン、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1 等の炭素数 2~20 程度の他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体等が挙げられる。

具体的には、例えば、ブテン-1 単体重合体、4-メチルペンテン-1 単体重合体、ブテン-1-エチレン共重合体、ブテン-1-プロピレン共重合体等のブテン-1 系樹脂や4-メチルペンテン-1 と $C_2 \sim C_{18}$ の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、等が挙げられる。

## 【0088】

また、本発明において用いられるポリアミド樹脂としては、例えば、 $\gamma$ -ピロラクトム、 $\delta$ -ピロラクトム、 $\epsilon$ -カプロラクトム、エナントラクトム、 $\omega$ -ラウロラクトム等のラクトムの重合体、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸の重合体、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、2,2,4-又は 2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、1,3-又は 1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(p-ア

Concretely, for example low \* you can list ethylene homopolymer, ethylene-propylene copolymer, ethylene-butene-1 copolymer, ethylene-4-methylpentene-1 copolymer, ethylene-hexene-1 copolymer, ethylene-octene-1 copolymer, ethylene-vinyl acetate copolymer, ethylene-acrylic acid copolymer, ethylene-methacrylic acid copolymer, ethylene-ethyl acrylate copolymer or other ethylene type resin of (branched or straight chain) such as medium \* high density polyethylene.

## 【0086】

In addition regarding to this invention, homopolymer, propylene of for example propylene and the other; al of ethylene, butene-1, 3-methyl butene-1, pentene-1, 4-methylpentene-1, hexene-1, octene-1, decene-1 or other carbon number 2~20 extent you can list copolymer etc of -olefin and the vinyl acetate, vinyl chloride, acrylic acid, methacrylic acid, acrylic acid ester, methacrylic acid ester, styrene or other vinyl compound as polypropylene resin which is used.

Concretely, you can list for example propylene homopolymer, propylene-ethylene copolymer, propylene-ethylene-butene-1 copolymer or other propylene type resin.

## 【0087】

In addition regarding to this invention, 4-methylpentene-1 or other carbon number 2~8 extent the; al -olefin those; al of homopolymer, -olefin and other; al of ethylene, propylene, butene-1, 3-methyl butene-1, pentene-1, hexene-1, octene-1, decene-1 or other carbon number 2~20 extent -olefin you can list the copolymer etc the; al which is used -olefin as resin.

Concretely, you can list for example butene-1 homopolymer, 4-methylpentene-1 homopolymer, butene-1-ethylene copolymer, butene-1-propylene copolymer or other butene-1 resin and 4-methylpentene-1 and the; al of  $C_{2 \sim 18}$ -olefin copolymer, etc.

## 【0088】

In addition, regarding to this invention, for example butyrolactam,  $\gamma$ -valerolactam, the; ep-caprolactam, enantiolactam, the; oa-lauro lactam or other lactam polymer, hexamethylene diamine, nonamethylene diamine, decamethylene diamine, dodecamethylene diamine, undecamethylene diamine, 2,2,4- of polymer, 6-aminocaproic acid, 11-amino undecanoic acid, 12-amino dodecanoic acid or other amino carboxylic acid or 2, 4 and 4-trimethyl hexamethylene diamine or other aliphatic diamine, 1,3- or 1,4-bis you can list condensation polymer, and these copolymer etc of (aminomethyl) cyclohexane, bis (p-amino

ミノシクロヘキシルメタン)等の脂環式ジアミン、*m*-又は *p*-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン等のジアミン単位と、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸等のジカルボン酸単位との重縮合体、及びこれらの共重合体等が挙げられ、具体的には、例えば、ナイロン 4、ナイロン 6、ナイロン 7、ナイロン 8、ナイロン 9、ナイロン 11、ナイロン 12、ナイロン 66、ナイロン 69、ナイロン 610、ナイロン 611、ナイロン 612、ナイロン 6T、ナイロン 6I、ナイロン MXD6、ナイロン 6/MXD6、ナイロン MXD6/MXDI、ナイロン 6/66、ナイロン 6/610、ナイロン 6/12、ナイロン 6/6T、ナイロン 6I/6T 等が挙げられる。

またこれらの樹脂は結晶性でも非晶性でもかまわない。

#### [0089]

また、本発明において用いられるポリアセタル樹脂としては、例えばポリアセタル単独重合体や共重合体が挙げられる。

ポリアセタル単独重合体としては、ASTM-D792 の測定法により測定した密度が  $1.40 \sim 1.42 \text{ g/cm}^3$ 、ASTMD-1238 の測定法により、190 deg C、荷重 2160g で測定したメルトフロー比(MFR)が  $0.5 \sim 50 \text{ g/10 分}$  の範囲のポリアセタルが好ましい。

#### [0090]

また、ポリアセタル共重合体としては、ASTM-D792 の測定法により測定した密度が  $1.38 \sim 1.43 \text{ g/cm}^3$ 、ASTMD-1238 の測定法により、190 deg C、荷重 2160g で測定したメルトフロー比(MFR)が  $0.4 \sim 50 \text{ g/10 分}$  の範囲のポリアセタル共重合体が好ましい。

これらの共重合成分としては、エチレンオキサイドや環状エーテルが挙げられる。

#### [0091]

また、本発明において用いられる該熱可塑性樹脂のポリエステルへの配合割合は、 $0.1 \text{ ppb} \sim 1000 \text{ ppm}$ 、好ましくは  $0.3 \text{ ppb} \sim 100 \text{ ppm}$ 、より好ましくは  $0.5 \text{ ppb} \sim 1 \text{ ppm}$ 、さらに好ましくは  $0.5 \text{ ppb} \sim 45 \text{ ppb}$  である。

配合量が  $0.1 \text{ ppb}$  未満の場合は、結晶化速度が非常におそくなり、中空成形体の口栓部の結晶化が不十分となるため、サイクルタイムを短くすると口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良となったり、また、耐

cyclohexyl methane ) or other alicyclic diamine , *m*- or *p*-xylylene diamine or other aromatic diamine or other diamine unit and glutaric acid , adipic acid , suberic acid , sebacic acid or other aliphatic dicarboxylic acid , cyclohexane dicarboxylic acid or other alicyclic dicarboxylic acid , terephthalic acid , isophthalic acid or other aromatic dicarboxylic acid or other dicarboxylic acid unit as polyamide resin which is used, concretely, can list the for example nylon 4, nylon 6 , nylon 7, nylon 8, nylon 9, nylon 11, nylon 12, nylon 66 , nylon 6 9, nylon 610 , nylon 6 11, nylon 612 , nylon 6T , nylon 6I , nylon MXD6, nylon 6 /MXD6, nylon MXD6/MXDI, nylon 6 /66, nylon 6 /610, nylon 6 /12, nylon 6 /6T, nylon 6I /6T etc.

In addition with crystalline or you are not concerned these resin with amorphous .

#### [0089]

In addition, regarding to this invention, you can list for example polyacetal homopolymer or copolymer as the polyacetal resin which is used.

As polyacetal homopolymer , density which was measured due to measurement method of the ASTM -D792 melt flow ratio (MFR ) which was measured with 190 deg C, load 2160g due to the measurement method of  $1.40 \sim 1.42 \text{ g/cm}^3$ , ASTM D-1238, polyacetal of range of  $0.5 \sim 50 \text{ g/10 min}$  is desirable.

#### [0090]

In addition, as polyacetal copolymer , density which was measured due to the measurement method of ASTM -D792 melt flow ratio (MFR ) which was measured with 190 deg C, load 2160g due to measurement method of  $1.38 \sim 1.43 \text{ g/cm}^3$ , ASTM D-1238, polyacetal copolymer of range of  $0.4 \sim 50 \text{ g/10 min}$  is desirable.

As these copolymer component , you can list ethylene oxide and cyclic ether .

#### [0091]

In addition, regarding to this invention, proportion to polyester of the said thermoplastic resin which is used  $0.1 \text{ ppb} \sim 1000 \text{ ppm}$ , preferably  $0.3 \text{ ppb} \sim 100 \text{ ppm}$ , more preferably  $0.5 \text{ ppb} \sim 1 \text{ ppm}$ , furthermore is preferably  $0.5 \text{ ppb} \sim 45 \text{ ppb}$ .

When compounded amount is under  $0.1 \text{ ppb}$  , crystallization rate becomes very slow, because crystallization of mouth part of hollow molded article becomes insufficient , when cycle thyme is made short, because shrinkage of mouth part is not settled inside specification value range, becomes capping

熱性中空成形体を成形する延伸熱固定金型の汚れが激しく、透明な中空成形体を得ようとする頻りに金型掃除をしなければならない。

また 1000ppm を超える場合は、結晶化速度が早くなり、中空成形体の口栓部の結晶化が過大となり、このため口栓部の収縮収縮量が規定値範囲におさまらないためキャッピング不良となり内容物の漏れが生じたり、また中空成形体用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となる。

また、シート状物の場合、1000ppm を越えると透明性が非常に悪くなり、また延伸性もわるくなって正常な延伸が不可能で、厚み斑の大きな、透明性の悪い延伸フィルムしか得られない。

#### 【0092】

水処理後の水切り工程から乾燥工程やファイン等除去工程、あるいは前記の熱可塑性樹脂との接触工程等への輸送は、前記と同様にプラグ輸送方式、渦気流式輸送方式やバケット式コンベヤ輸送方式を採用するのが望ましい。

#### 【0093】

本発明に係るポリエステルには、必要に応じて他の添加剤、例えば、公知の紫外線吸収剤、酸化防止剤、酸素吸収剤、酸素捕獲剤、外部より添加する滑剤や反応中に内部析出させた滑剤、離型剤、核剤、安定剤、帯電防止剤、染料や顔料などの各種の添加剤を配合してもよい。

#### 【0094】

上記の本発明の製造方法によって得られたポリエステルは、射出成形及び延伸ブロー成形されて延伸中空成形体に、また押出成形されてシート状物等に成形される。

#### 【0095】

##### 【実施例】

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、本明細書中における主な特性値の測定法を以下に説明する。

#### 【0096】

deficiency, in addition, heat resistance hollow molded article the soiling of drawing heat-set mold which forms is extreme, When it tries to obtain transparent hollow molded article it must clean mold in frequent.

In addition when it exceeds 1000 ppm, crystallization rate becomes quick, the crystallization of mouth part of hollow molded article becomes excessive, because of this because contraction shrinkage of mouth part is not settled inside specification value range, becomes capping deficiency and a leak of contents occurs, in addition premolded article for hollow molded article does whitening, because of this normal drawing becomes impossible.

In addition, in case of sheet, when it exceeds 1000 ppm, the transparency becomes very bad, in addition also stretching property becoming bad and normal drawing being impossible, uneven thickness is large, only drawn film where transparency is bad it can acquire.

#### 【0092】

drying process and fine such as removal process, or as for transport the aforementioned thermoplastic resin from to contacting step etc, in same way as description above plug transport system, eddy air stream method transport system and adopting bucket type conveyer transport system are desirable from water removal step after water treatment.

#### 【0093】

From according to need other additive, for example known ultraviolet absorber, antioxidant, oxygen scavenger, oxygen scavenger, outside interior it is possible to polyester which relates to this invention, to combine lubricant, mold release, nucleating agent, stabilizer, antistatic agent, dye or pigment or other various additive which were precipitated in lubricant and reaction which are added.

#### 【0094】

polyester which is acquired with manufacturing method of above-mentioned this invention, injection molding and drawing blow molding being done, in drawing hollow molded article, in addition extrusion molding being done, forms in sheet etc.

#### 【0095】

##### 【Working Example(s)]

Below this invention is explained concretely with Working Example, but this invention is not something which is limited in these Working Example.

Furthermore, measurement method of main property value in this specification is explained below.

#### 【0096】

## (1)ポリエステル(IV)の極限粘度(IV)

1,1,2,2-テトラクロロエタン/フェノール(2:3 重量比)混合溶媒中 30 deg C での溶液粘度から求めた。

[0097]

## (2)ポリエステルのジエチレングリコール含有量(以下[DEG 含有量]という)

メタノールによって分解し、ガスクロマトグラフィにより DEG 量を定量し、全グリコール成分に対する割合(モル%)で表した。

[0098]

## (3)ポリエステルの環状 3 量体の含有量(以下「CT 含有量」という)

試料をヘキサフルオロイソプロパノール/クロロフォルム混合液に溶解し、さらにクロロフォルムを加えて希釈する。

これにメタノールを加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。

濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミドで定容とし、液体クロマトグラフ法よりエチレンテレフタレート単位から構成される環状 3 量体を定量した。

[0099]

## (4)ポリエステルのアセトアルデヒド含有量(以下「AA 含有量」という)

試料/蒸留水=1 グラム/2cc を窒素置換したガラスアンプルに入れた上部を溶封し、160 deg C で 2 時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセトアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィで測定し、濃度を ppm で表示した。

[0100]

## (5)ポリエステルの熔融時の環状 3 量体増加量(ΔCT 量)

乾燥したポリエステルチップ 3g をガラス製試験管に入れ、窒素雰囲気下で 290 deg C のオイルバスに 60 分浸漬させ熔融させる。

熔融時の環状 3 量体増加量は、次式により求める。

熔融時の環状 3 量体増加量(重量%)=熔融後の環状 3 量体含有量(重量%)-熔融前の環状 3 量体含有量(重量%)

[0101]

## intrinsic viscosity of (1) polyester (IV)

1, 1, 2 and 2 -tetrachloroethane /phenol it sought from solution viscosity with 30 deg C in (2: 3 weight ratio ) mixed solvent .

[0097]

You call DEG content \*)Below diethylene glycol content of (2) polyester

It disassembled with methanol , quantification it did DEG amount with the gas chromatography , it displayed with relative (mole % ) for total glycol component .

[0098]

content of cyclic trimer of (3) polyester (Below "CT content " with you call )

It melts specimen in hexafluoroisopropanol /chloroform mixed solution , it dilutes furthermore including the chloroform .

polymer after precipitating, is filtered in this including the methanol .

evaporating and drying to solid it did filtrate , made constant volume with dimethyl formamide ,from liquid chromatography method quantification it did cyclic trimer which configuration is done from ethylene terephthalate unit .

[0099]

acetaldehyde content of (4) polyester (Below "AAcontent " with you call )

upper part which was inserted in glass ampoule which specimen /distilled water =1 gram /2cc nitrogen substitution is done melt sealing was done, 2 hours extraction were done with 160 deg C, aftercooling acetaldehyde in extracted liquid was measured with high sensitivity gas chromatography , concentration was indicated with ppm .

[0100]

cyclic trimer increased weight when melting (5) polyester (\*CT amount )

You insert polyester chip 3g which it dries in glass test tube , under nitrogen atmosphere 60 min soak in oil bath of 290 deg C and melt.

It seeks cyclic trimer increased weight when melting, with next formula .

cyclic trimer increased weight when melting (weight % )  
cyclic trimer content after = melting (weight % ) - cyclic trimer content before melting (weight % )

[0101]

(6)ファインの含有量およびフィルム状物含有量の測定

樹脂約 0.5kg を、JIS-Z8801 による呼び寸法 5.6mm の金網をはった篩(A)と呼び寸法 1.7mm の金網をはった篩(直径 20cm)(B)を 2 段に組合せた篩の上に乗せ、テラオカ社製揺動型篩い振トウ機 SNF-7 で 1800rpm で 1 分間篩った。

この操作を繰り返し、樹脂を合計 20kg 篩った。

前記の篩(A)上にフィルム状物とは別に、2 個以上のチップが互いに融着したものや正常な形状より大きなサイズに切断されたチップ状物が捕捉されている場合は、これらを除去した残りのフィルム状物および篩(B)の下にふるい落とされたファインは、別々にイオン交換水で洗浄し岩城硝子社製 G1 ガラスフィルターで濾過して集めた。

これらをガラスフィルタ-ごと乾燥器内で 100 deg C で 2 時間乾燥後、冷却して秤量した。

再度、イオン交換水で洗浄、乾燥の同一操作を繰り返し、恒量になったことを確認し、この重量からガラスフィルタ-の重量を引き、ファイン重量およびフィルム状物の重量を求めた。

ファイン含有量あるいはフィルム状物含有量は、ファイン重量またはフィルム状物重量/篩いにかけて全樹脂重量、である。

これらの値より合計含有量を求める。

【0102】

(7)ファインおよびフィルム状物の融点測定

セイコ-電子工業(株)製の示差走査熱量計(DSC)、RDC-220 を用いて測定。

(6)において、20kg のポリエステルから集めたファインまたはフィルム状物を 25 deg C で 3 日間減圧下に乾燥し、これから一回の測定に試料 4mg を使用して昇温速度 20 deg C/分で DSC 測定を行い、融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度を求める。

測定は最大 10 ケの試料について実施し、最も高温側の融解ピーク温度の平均値を求める。

【0103】

(8)ポリエステルチップの平均密度およびプリフォーム口栓部の密度

硝酸カルシウム/水混合溶液の密度勾配管で

content of (6) fine and measurement of film content

It calls resin approximately 0.5 kg , with JIS -Z8801 and \*is sieve (A ) with to call metal screen of dimension 5.6mm \* it is itplaces metal screen of dimension 1.7mm on sieve which combines sieve (diameter 20cm )(B ) in 2 -stage with [teraoka ] supplied shaking type sieve swing tow machine SNF-7 1 minute sieve \*is with 1800 rpm .

It repeats this operation, resin total 20kg sieve \* is.

When separately from film , chip of 2 or more mutually chip ones which are cut off to size which is larger than thing and normal geometry which melt adhesion are done trapping it is done on theaforementioned sieve (A ) , as for fine which under remaining film and sieve (B ) which remove these sieve was dropped, You washed separately with deionized water and filtered with Iwaki Glass supplied G1glass filter andgathered.

These every glass filter inside dryer 2 hours drying later, cooling with100 deg C, measured weight it did.

For second time, you washed with deionized water , repeated sameoperation of drying, became constant mass you verified , pulled the weight of glass filter from this weight , sought weight of fine weight and film .

fine content or film content is total resin weight , which was applied on fine weight or film weight /sieve .

total content is sought from these values.

【0102】

(7) fine and melting point measurement of film

It measures Seiko Instruments Inc. (DB 69-058-2077 ) make differential scanning calorimeter (DSC ) , making use of RDC-220.

In (6), fine or film which was gathered from polyester of20 kg with 25 deg C 3 -day period vacuum is dried under, from now on specimen 4mg is used for one-time measurement and DSC measurement is done with heating rate 20 deg Cper minute ,most melting peak temperature of high temperature side of melting peak temperature is sought.

It executes measurement concerning specimen of maximum 10 [ke ] , mostseeks average of melting peak temperature of high temperature side .

【0103】

average density of (8) polyester chip and density of preform mouth part

With density gradient tube of nitric acid calcium / water



30 deg C で測定した。

【0104】

(9)ヘイズ(霞度%)およびヘイズ斑

下記(12)の成形体(肉厚 5mm)および(13)の中空成形体の胴部(肉厚約 0.4mm)より試料を切り取り、日本電色(株)製ヘイズメータ、modelNDH2000 で測定。

また、10 回連続して成形した成形板(肉厚 5mm)のヘイズを測定し、ヘイズ斑は下記により求めた。

ヘイズ斑=ヘイズの最大値/ヘイズの最小値

【0105】

(10)プリフォーム口栓部の加熱による密度上昇

プリフォーム口栓部を自家製の赤外線ヒータによって 60 秒間熱処理し、天面から試料を採取し密度を測定した。

【0106】

(11)ボトルの厚み斑

後記する(13)の中空成形体の胴中央部からランダムに 4 ケ所試料(3cm×3cm)を切り取りデジタル厚み計でその厚さを測定した(同一試料内を 5 点づつ測定し、その平均を試料厚みとした)。

厚み斑は下記により求めた。

厚み斑=厚みの最大値/厚みの最小値

【0107】

(12)段付成形板の成形

乾燥したポリエステルを名機製作所製 M-150C(DM)射出成型機により、シリンダ温度 290 deg C において、10 deg C の水で冷却した段付平板金型(表面温度約 22 deg C)を用い成形する。

得られた段付成形板は、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11mm の厚みの約 3cm×約 5cm 角のプレートを階段状に備えたもので、1 個の重量は約 146g である。

5mm 厚みのプレートはヘイズ(霞度%)測定に使用する。

【0108】

mixed solution it measured with 30 deg C.

【0104】

(9) haze (haze %) and haze mottling

molded article of below-mentioned (12) (thickness 5mm) and shaft of hollow molded article of (13) (thickness approximately 0.4 mm) from it cuts off specimen, Nippon Denshoku Kogyo K.K. (DB 69-244-3708) make measures with haze meter, model NDH2000.

In addition, 10 times continuing, it measured haze of molded sheet (thickness 5mm) which formed, it sought haze mottling with description below.

minimum value of maximum value /haze of haze mottling =haze

【0105】

With heating (10) preform mouth part density rise

60 second thermal processing it did preform mouth part with infrared heater of homemade, specimen recovered from top surface and measured density.

【0106】

uneven thickness of (11) bottle

From torso central portion of hollow molded article of (13) which postscript is done 4 place specimen (3 cm X 3cm) were cut off in random and thickness was measured with the digital thickness gauge (At a time 5 points it measured inside same specimen, made even specimen thickness.).

It sought uneven thickness with description below.

minimum value of maximum value /thickness of uneven thickness =thickness

【0107】

Formation of (12) stepped molded sheet

It forms making use of step attaching flat plate mold (surface temperature approximately 22 deg C) which was cooled with water of 10 deg C polyester which it dries Meiki Co. Ltd. (DB 69-073-1195) make with M-150C (DM) injection molding machine, in cylinder temperature 290 deg C.

As for stepped molded sheet which it acquires, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 and 10, being something which provides plate of approximately 3 cm X approximately 5 cm square of thickness of 1 mm for stepped state, as for weight of 1 they are approximately 146 g.

As for plate of 5 mm thickness you use for haze (haze %) measurement.

【0108】

## (13)金型汚れの評価

ポリエステルを脱湿空気を用いた乾燥機で乾燥し、各機製作所製 M-150C(DM)射出成型機により樹脂温度 295 deg C でプリフォームを成形した。

このプリフォームの口栓部を自家製の口栓部結晶化装置で加熱結晶化させた後、コ-ポプラスト社製 LB-01E 延伸ブロ-成型機を用いて二軸延伸ブロ-成形し、引き続き約 155 deg C に設定した金型内で約 5 秒間熱固定し、500cc の中空成形体(胴部は円形)を得た。

同様の条件で連続的に延伸ブロ-成形し、目視で判断して成形体の透明性が損なわれるまでの成形回数で金型汚れを評価した。

また、ヘイズ測定用試料としては、5000 回連続成形後の成形体の胴部を供した。

## 【0109】

## (14)中空成形体からの内容物の漏れ評価

前記(13)で成形した中空成形体に 90 deg C の温湯を充填し、キャッピング機によりキャッピングをしたあと容器を倒し放置後、内容物の漏洩を調べた。

また、キャッピング後の口栓部の変形状態も調べた。

## 【0110】

(15)導入水中のナトリウム含有量、カルシウム含有量、マグネシウム含有量および珪素含有量粒子除去およびイオン交換済みの導入水を探取し、岩城硝子社製 1G1 ガラスフィルタで濾過後、濾液を島津製作所製誘導結合プラズマ発光分析装置で測定。

## 【0111】

## (16)導入水中およびリサイクル水中の粒子数の測定

粒子除去およびイオン交換済みの導入水、または濾過装置(5)および吸着塔(8)で処理したリサイクル水を光遮断法による粒子測定器である株式会社セイシン企業製の PAC 150 を用いて測定し、粒子数を個/10ml で表示した。

## evaluation of (13) mold fouling

It dried polyester with dryer which uses dehumidified air, preform it formed with resin temperature 295 deg C with each machine factory make M-150C (DM) injection molding machine.

mouth part of this preform biaxial stretching blow molding it did with mouth part crystallization device of homemade after thermal crystallization, making use of Krupp Corpoplast Maschinenbau GmbH (DB 31-679-2027) supplied LB-01E drawing blowing molding machine, approximately 5 second heat-set it did inside mold which continuously is set to approximately 155 deg C acquired hollow molded article (As for shaft round) of 500 cc.

Until with similar condition drawing blow molding it does in continuous, judges with visual and transparency of molded article is impaired, mold fouling the evaluation was done with number of moldings.

In addition, shaft of molded article of 5000 time continuous molding later was offered as specimen for haze measurement.

## 【0109】

## A leak evaluation of contents from (14) hollow molded article

warm water of 90 deg C it was filled in hollow molded article which formed with the aforementioned (13), after doing capping, with capping machine it pushed down vessel and after leaving, inspected leak of the contents.

In addition, you inspected also deformed state of mouth part after the capping.

## 【0110】

Introduction water of (15) introduction underwater sodium content, calcium content, magnesium content and silicon content particle removal and ion exchange being completed it recovers, with Iwaki Glass supplied 1G1 glass filter after filtering, Shimadzu Corporation (DB 69-055-8747) make measures filtrate with inductively coupled plasma photoemission analysis device.

## 【0111】

## (16) introduction underwater and measurement of number of particles in recycled water

Introduction water, or filtration apparatus of particle removal and ion exchange being completed (5) and recycled water which was treated with adsorption column (8) was measured Seishin Enterprise Co. Ltd. which is a particle measuring apparatus with light shielding method (DN 69-077-8345) make making use of PAC 150, number of particles / was indicated with 10 ml.

## 【0112】

## (実施例 1)

予め反応物を含有している第 1 エステル化反応器に、高純度テレフタル酸とエチルグリコールとのスラリーを連続的に供給し、攪拌下、約 250 deg C、0.5kg/cm<sup>2</sup>G で平均滞留時間 3 時間反応を行った。

この反応物を第 2 エステル化反応器に送付し、攪拌下、約 260 deg C、0.05kg/cm<sup>2</sup>G で所定の反応度まで反応を行った。

また、結晶性二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解し、これにエチレングリコールを添加加熱処理した触媒溶液および磷酸のエチレングリコール溶液を別々にこの第 2 エステル化反応器に連続的に供給した。

このエステル化反応生成物を連続的に第 1 重縮合反応器に供給し、攪拌下、約 265 deg C、25torr で 1 時間、次いで第 2 重縮合反応器で攪拌下、約 265 deg C、3torr で 1 時間、さらに最終重縮合反応器で攪拌下、約 275 deg C、0.5~1torr で 1 時間重縮合させた。

熔融重縮合反応物をチップ化後、貯蔵用タンクへ輸送し、次いで振動式篩分工程および気流分級工程によってファインおよびフィルム状物を除去することにより、これらの合計含有量を約 3ppm 以下とし、次いで連続式固相重合装置へ輸送した。

窒素雰囲気下、約 155 deg C で結晶化し、さらに窒素雰囲気下で約 200 deg C に予熱後、連続固相重合反応器に送り窒素雰囲気下で約 205 deg C で固相重合した。

## 【0113】

処理槽上部の原料チップ供給口(1)、処理槽の処理水上限レベルに位置するオーバーフロー-排出口(2)、処理槽下部のポリエステルチップと処理水の混合物の排出口(3)、オーバーフロー-排出口から排出された処理水と、処理槽下部の排出口から排出されたポリエステルチップの水切り装置(4)を経由した処理水が、濾材が紙の連続式フィルターであるファイン濾過除去装置(5)および吸着塔(8)を経由して再び水処理槽へ送られる配管(6)、ISP 社製の GAF フィルターバッグ PE-IP2S(ポリエステルフェルト、濾過精度 1 μm)である水中の粒子除去装置とイオン交換装置を経由した、

## 【0112】

## (Working Example 1)

Beforehand, in 1 st esterification reactor which contains reaction product, it supplied slurry of high purity terephthalic acid and ethyl glycol to continuous, under agitating, reacted average residence time 3 hours with approximately 250 deg C, 0.5kg/cm<sup>2</sup>G.

It sent this reaction product to 2 nd esterification reactor, under agitating, with approximately 260 deg C, 0.05kg/cm<sup>2</sup>G reacted to predetermined degree of reaction.

In addition, crystalline germanium dioxide thermal decomposition was done in water, in this the ethyleneglycol solution of catalyst solution and phosphoric acid which ethyleneglycol addition heat treatment are done was supplied to continuous separately in these 2 nd esterification reactor.

It supplied this esterification reaction product to 1 st polycondensation reactor in continuous, under agitating, with approximately 265 deg C, 25torr 1 hour, with 2 nd polycondensation reactor under agitating, with approximately 265 deg C, 3torr 1 hour, furthermore with final polycondensation reactor under agitating, 1 hour condensation polymerization did next with approximately 275 deg C, 0.5~1torr.

After making into a chip, it transported melt condensation polymerization reaction ones to tank for storage, it designated these total content as approximately 3 ppm or less by next removing fine and film with shaker type sieve classification step and stream classification step, transported to continuous system solid phase polymerization device next.

Under nitrogen atmosphere, crystallization it did with approximately 155 deg C, furthermore under nitrogen atmosphere after preheating, sent to continual solid phase polymerization reactor in approximately 200 deg C and under nitrogen atmosphere solid phase polymerization did with approximately 205 deg C.

## 【0113】

starting material chip supply port of treatment tank upper part (1), overflow exit aperture which is position of treated water upper limit level of treatment tank (2), polyester chip of treatment tank bottom and exit aperture of blend of the treated water (3), treated water which goes by way of water cutting apparatus (4) of polyester chip which is discharged from exit aperture of treated water and treatment tank bottom which are discharged from overflow exit aperture, pipe which again is sent to water treatment tank fine filtration removal apparatus where filter material is continuous system filter of paper (5) and via adsorption column (8) (6), it went by way of underwater particle removal apparatus and ion-exchanger

系外からの新しいイオン交換水をこの配管(6)の途中の導入口(9)に導入して得た水の導入口(7)を備えた内容量 50m<sup>3</sup> の塔型の、図 1 に示す処理槽を使用してポリエチレンテレフタレート(以下、PET と略称)チップを連続的に水処理した。

#### 【0114】

前記の固相重合 PET チップを振動式篩分工程および気流分級工程によって処理し、ファイン及びフィルム状物の含有量を約 5ppm(このファイン等の融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度は、248 deg C であった)とした後、処理水温度 95 deg C にコントロールされた処理槽の上部の供給口(1)から連続投入し、水処理時間 6 時間で水処理槽下部の排出口(3)から PET チップを処理水と共に連続的に拔出しながら水処理を行った。

上記処理装置のイオン交換水導入口(9)の手前で採取した導入水中の粒径 1~25 μm の粒子含有量は約 1900 個/10ml、ナトリウム含有量が 0.01ppm、マグネシウム含有量が 0.02ppm、カルシウム含有量が 0.03ppm、珪素含有量が 0.07ppm であり、また濾過装置(5)および吸着塔(8)で処理後のリサイクル水の粒径 1~40 μm の粒子数は約 18000 個/10ml であった。

#### 【0115】

水処理後、加熱した乾燥空気で乾燥し、引き続き振動式篩分工程および気流分級工程で処理した。

得られた PET の極限粘度は 0.74 デシリットル/グラム、DEG 含有量は 2.7 モル%、環状 3 量体の含有量は 0.30 重量%、環状 3 量体増加量は 0.04 重量%、平均密度は 1.4021g/cm<sup>3</sup>、AA 含有量は 2.8ppm、ファイン含有量は約 8ppm であった。

また蛍光 X 線分析により測定した Ge 残存量は 48pm、また P 残存量は 31ppm であった。

#### 【0116】

なお、熔融重合工程のチップ輸送、固相重合工程および水処理、乾燥工程のチップ輸送は、全て渦気流式輸送方式およびバケット式コンベヤ輸送方式により、また固相重合反応器や固相重合チップ用貯層からのチップの抜き出しは

tower which area GAF filter bag PE-1P2S (polyester felt, filter precision 1 μm) of ISP supplied, Introducing deionized water where is new from outside the system into inlet (9) in middle of this pipe (6), using treatment tank which it shows, in the Figure 1 of column type of capacity 50m<sup>3</sup> which has inlet (7) of water which it acquires water treatment it did polyethylene terephthalate (Below, PET and abbreviation) chip in continuous.

#### 【0114】

Aforementioned solid phase polymerization PET chip was treated with shaker type sieve classification step and stream classification step, the content of fine and film was thrown approximately 5 ppm (Most peak temperature of high temperature side of this fine or other melting peak temperature was 248 deg C.) with after doing, from supply port (1) of upper part of treatment tank which is controlled to treated water temperature 95 deg C continued, with water treatment time 6 hours from exit aperture (3) of water treatment tank lower part PET chip with treated water in continuous the extract water treatment was done.

As for particle content of introduction underwater particle diameter 1~25 μm which recovers with viewer-proximal of deionized water inlet (9) of above-mentioned treatment apparatus approximately 1900 / 10 ml, sodium content 0.01 ppm, magnesium content 0.02 ppm, calcium content 0.03 ppm, silicon content being 0.07 ppm, in addition filtration apparatus (5) and number of particles of the particle diameter 1~40 μm of recycled water after treating approximately was 18000 / 10 ml with adsorption column (8).

#### 【0115】

After water treatment, it dried with dry air which is heated, continuously treated with shaker type sieve classification step and stream classification step.

As for intrinsic viscosity of PET which it acquires as for 0.74 deciliter / gram, DEG content as for content of 2.7 mole %, cyclic trimer as for 0.30 weight %, cyclic trimer increased weight as for 0.04 weight %, average density as for 1.4021 g/cm<sup>3</sup>, AA content as for 2.8 ppm, fine content they were approximately 8 ppm.

In addition as for Ge residual amount which was measured due to fluorescence x-ray analysis as for 48 pm, and P residual amount they were 31 ppm.

#### 【0116】

Furthermore, as for chip transport of chip transport, solid phase polymerization step and water treatment, drying process of melt condensation polymerization step, in addition as for extract of chip from solid phase polymerization reactor and storing layer for solid phase-polymerized chips all screw

全てスクリュウ式フィーダ-を用いた。

この PET について成形板及び二軸延伸成形ボトルによる評価を実施した。

結果を表 1 に示す。

#### [0117]

成形板のヘイズは 2.1%、口栓部の密度は  $1.370\text{g/cm}^3$  と問題のない値であり、5000 本以上の連続延伸ブロー-成形を実施したが、金型汚れは認められず、またボトルの透明性も良好であった。

また、内容物の漏れ試験でも、問題はなく、口栓部の変形もなかった。

得られたボトルの胴部ヘイズは 1.0%、ヘイズ斑は 1.1、厚み斑は 1.03 と良好であった。

また、金型汚れまでの成形回数は 12000 回と問題がなかった。

ボトルの AA 含有量は 15.5ppm と問題のない値であった。

#### [0118]

(比較例 1)

実施例 1 と同様にして得られた熔融重縮合チップを振動式篩分工程および気流分級工程で処理せずに実施例 1 と全く同一条件において固相重合を行い、次いで固相重合後のチップをファイン除去工程で処理せずに 265 deg C を越えるファイン及びフィルム状物を約 410ppm の量を含んだ状態で、実施例 1 と同一条件において水処理を実施した。

このファイン等の融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度は、285 deg C であった

#### [0119]

ファイン濾過除去装置(5)のフィルタ-の目詰まりが非常に早く、約 3~5 時間に 1 度の頻度でフィルタ-交換が必要であった。

なお、全ての工程でのチップの輸送は低密度輸送方式によって行った。

得られた PET の極限粘度は 0.74 デシリットル/グラム、DEG 含有量は 2.6 モル%、環状 3 量体の含有量は 0.31 重量%、環状 3 量体増加量は 0.05 重量%、平均密度は  $1.4027\text{g/cm}^3$ 、AA 含有量は 2.5ppm、ファイン含有量は約 550ppm であ

type feeder was used with all eddy air stream method transport system and bucket type conveyer transport system .

evaluation was executed with molded sheet and biaxial stretching molded bottle concerning this PET .

Result is shown in Table 1 .

#### [0117]

As for haze of molded sheet 2.1%, as for density of mouth part at  $1.370\text{g/cm}^3$  and value which does not have problem , continuous drawing blow molding of 5000 or more was executed, but mold fouling was not recognized, in addition also transparency of bottle was satisfactory.

In addition, even with leakage test of contents , there was not a problem , there was not either deformation of mouth part .

As for shaft haze of bottle which it acquires 1.0%, as for haze mottling 1.1, as for uneven thickness 1.03 and it was satisfactory.

In addition, number of moldings to mold fouling did not have 12000 times and the problem .

AA content of bottle was 15.5 ppm and value which does not have problem .

#### [0118]

(Comparative Example 1)

solid phase polymerization was done melt condensation polymerization chip which it acquires in same way as the Working Example 1 without treating with shaker type sieve classification step and stream classification step Working Example 1 completely in identical condition , next chip after solid phase polymerization without treating with fine removal process fine and film which exceed 265 deg C with state which includes quantity of approximately 410 ppm , water treatment was executed in Working Example 1 and identical condition .

Most peak temperature of high temperature side of this fine or other melting peak temperature was 285 deg C

#### [0119]

clogging of filter of fine filtration removal apparatus (5) was quick, in approximately 3 - 5 hours filter exchange necessary very with frequency of one time .

Furthermore, it transported chip with all step with low density transport system .

As for intrinsic viscosity of PET which it acquires as for 0.74 deciliter /gram , DEG content as for content of 2.6 mole % , cyclic trimer as for 0.31 weight % , cyclic trimer increased weight as for 0.05 weight % , average density as for  $1.4027\text{g/cm}^3$  , AA content as for 2.5 ppm , fine content

った。

また蛍光 X 線分析により測定した Ge 残存量は 47ppm、また P 残存量は 31ppm であった。

成形板のヘイズは 39.7%と非常に高く問題であった。

また、内容物の漏れ試験では内容物の漏れが認められた。

得られたボトルの胴部ヘイズは 17.8%、ヘイズ斑は 1.5 と非常に高く問題であった。

【0120】

【表 1】

		実施例 1	比較例 1	
水処理前のワイヤワイヤ状物の除去有無 ／同除去後のワイヤ等含有量(ppm)／同ワイヤ等の融点(℃)		有り／ 5／ 248	無し／ 410／ 285	
水処理 ポリエ ステル	IV (dl/g)	0.74	0.74	
	CT量 (重量%)	0.30	0.31	
	△CT量 (重量%)	0.04	0.05	
	チップ平均密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.402 1	1.402 7	
	DEG含有量 (モル%)	2.7	2.6	
	AA含有量 (ppm)	2.8	2.5	
	ファイン含有量 (ppm)	8	550	
	成形板ヘイズ (%)	2.1	39.7	
導入水	粒子数 (個/10ml)	1900	1900	
	ナトリウム含有量 (ppm)	0.01	0.01	
	マグネシウム含有量 (ppm)	0.02	0.02	
	カルシウム含有量 (ppm)	0.03	0.03	
	珪素含有量 (ppm)	0.07	0.07	
リサイクル水	粒子数 (個/10ml)	18000	18000	
ボ トル	口 栓 部	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.370	1.392
		変形	無し	無し
		内容物漏れ	無し	漏れあり
	胴 部	ヘイズ (%)	1.0	17.8
		ヘイズ斑	1.1	1.5
		厚み斑	1.03	1.5
	アセトアルデヒド含有量 (ppm)	15.5	16.3	
		金型汚れまでの成形回数 (回)	12000	12000

【0121】

【発明の効果】

they were approximately 550 ppm.

In addition as for Geresidual amount which was measured due to fluorescence x-ray analysis asfor 47 pm, and Presidual amount they were 31 ppm.

haze of molded sheet 39.7% to be high was problem very.

In addition, with leakage test of contents it could recognize a leakof contents.

As for shaft haze of bottle which it acquires 17.8%, as for the haze mottling to be high it was a problem in 1.5 and emergency.

[0120]

[Table 1]

[0121]

[Effects of the Invention]

本発明は、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルチップを処理槽中で水処理するポリエステルの製造方法において、該ポリエステルが含有するファインおよび/またはフィルム状物の融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が265 deg C以下であり、ファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量が300ppm以下に維持して水処理するため、水処理時の配管の汚れを少なくし、さらには成形時の金型汚れを発生させにくく、またさらにはボトルの透明性や口部結晶化が良好となるポリエステルが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に用いられる水処理装置の例の概略図である。

【符号の説明】

- 1  
原料チップ供給口
- 2  
オーバーフロー排出口
- 3  
ポリエステルチップと処理水との排出口
- 4  
水切り装置
- 5  
ファイン除去装置
- 6  
配管
- 7  
リサイクル水または/およびイオン交換水の導入口
- 8  
吸着塔
- 9  
イオン交換水導入口

Drawings

【図1】

this invention, most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine and/or film which said polyester contains chip of polyester where main repeat unit is the ethylene terephthalate in manufacturing method of polyester which water treatment is done in treatment tank, 265 deg C or less, content of any of total content of fine content, film content, or fine content and film content maintaining in 300 ppm or less, in order water treatment to do, It decreases soiling of pipe at time of water treatment, furthermore generating mold fouling when forming, it is difficult, in addition furthermore polyester where transparency and opening crystallization of the bottle become satisfactory is acquired.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

It is a conceptual diagram of example of water treatment device which is used for this invention.

[Explanation of Symbols in Drawings]

- 1  
starting material chip supply port
- 2  
overflow exit aperture
- 3  
exit aperture of polyester chip and treated water
- 4  
water cutting apparatus
- 5  
fine removal apparatus
- 6  
pipe
- 7  
inlet of recycled water and/or deionized water
- 8  
adsorption column
- 9  
deionized water inlet

[Figure 1]

